

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Estrategias de síntesis sencillas para la obtención de
nanoóxidos complejos: variaciones composicionales mediante
procesos de una sola etapa**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alberto E. Azor Lafarga.

Directores

**José M^a González Calbet
Clément Sánchez**

Madrid, 2018

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de C.C Químicas

Dpto. de Química Inorgánica I



**Estrategias de Síntesis Sencillas para la
Obtención de Nanoóxidos Complejos:
Variaciones Composicionales Mediante Procesos
de una Sola Etapa**

Alberto E. Azor Lafarga

**Memoria para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas**

Directores:

Prof. José M^a González Calbet

Prof. Clément Sanchez

Madrid, 2017

A mi padre que se fue,
y a mi hijo que no ha llegado.

Agradecimientos/Acknowledgment

Esta tesis se ha realizado en el departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por lo que creo necesario empezar mis agradecimientos dando las gracias al Director, el Dr. José Antonio Campos Santillana y al Secretario, el Dr. David Ávila por su ayuda y dedicación.

Quisiera dejar también por escrito, mi profundo agradecimiento a los directores de esta tesis. Al Prof. Clément Sanchez del Laboratorio de la Materia Condensada de la Universidad Pierre y Marie Curie de Paris porque, aunque no ha sido posible trabajar día a día junto a él, sus ideas y consejos han sido de suma importancia para el desarrollo de este trabajo. Además, todas las facilidades proporcionadas para realizar mi estancia en su equipo, me permitieron vivir una de las mejores y más enriquecedoras experiencias de mi vida profesional y personal. Por supuesto al Prof. José María González Calbet, por su incansable trabajo y su disposición a solucionar cualquier problema científico, laboral o personal con una actitud siempre positiva, cercana y amigable. Por aguantar mis terquedades con una sonrisa, y por las cenas en los congresos, los quesos franceses y el vino; de los cuales también he aprendido mucho estos años. Este trabajo nace de su iniciativa e ideas y me ha permitido vivir cinco buenos años dedicándome a lo que siempre he querido dedicarme. Por todo, gracias.

A la Dra. M^a Luisa Ruiz, por transmitirme, después de un día entero luchando con alguna muestra, su pasión por la Microscopía y ser un ejemplo de profesionalidad y rigor científico. Por no darse nunca por vencida y querer siempre ir un poco más allá. Porque sin su trabajo, constante y metódico, su ayuda y su paciencia, esta tesis no hubiera salido adelante.

I would like to thank Dr. David Portehault, for his relentless help over this five years. I learnt from him all I know about nanosynthesis and his ideas have put me back to the correct path many times. Besides all this, he made my live much easier during my five months in Paris, he was always there when I had any kind of problem and helped me deal with the “difficult” French bureaucracy. This thesis is a reality, at least in all chemical aspects, mostly because of him.

Quiero agradecer su trabajo al Prof. José Luis Martínez porque, pese a todos los proyectos en los que anda embarcado, siempre ha sacado un hueco para realizar las medidas de magnetismo y termoelectricidad que le hemos pedido. Además, nunca ha dejado de estar disponible para ayudarme a resolver cualquier duda que tuviera con su simpatía y pasión habitual.

Me gustaría agradecer al resto de miembros del grupo de investigación, Dra. Aurea Varela Losada, Dr. Julio Ramírez Castellanos, Dra. Raquel Cortes Gil y Dra. Almudena Torres Pardo su ayuda, ideas y dedicación durante estos años. Debo destacar a la Dra. María Hernando González por su desinteresado trabajo en la realización e interpretación de los refinamientos Rietveld de difracción de rayos X. Al Dr. José Alonso, por dejarse raptar cada vez que viene a la Facultad para ayudarme con la interpretación de la caracterización del comportamiento magnético de todos los sistemas. Y por supuesto, a la Prof. Marina Parras Vázquez por su implicación en todos los aspectos de esta tesis, y por su apoyo personal y emocional cuando se presentan dificultades. Ahora sí: ¡Estoy fenomenal, Marina!

A todo el personal del CAI de Difracción de Rayos X, sobre todo al Dr. Julián Velázquez Cano y al Dr. Ignacio Carabias Sánchez, por su trabajo y ayuda en la caracterización estructural de todos los sistemas y por hacerlo siempre con una sonrisa. Quiero destacar al Dr. Emilio Matesanz Saéz porque su apasionada dedicación e implicación trascienden con creces las obligaciones de su trabajo y me han permitido aprender aspectos de esta técnica que sin su ayuda no habría logrado entender.

Al equipo del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, por su ayuda. En especial al Director Científico el Dr. Javier García por sus ideas y por enseñarme a manejarme con la microscopía de barrido. He de destacar también al gestor del Centro D. Juan Garvín, por su disposición y efectividad para solucionar cualquier problema que se haya podido plantear durante este tiempo, y por su calidez personal y paciencia que hace más fácil la vida de la gente que tiene a su alrededor.

Mi agradecimiento también debe llegar a la gente que compone el grupo de Microscopía Electrónica y Catálisis Heterogénea de la Universidad de Cádiz por su ayuda y por los buenos ratos pasados con ellos. He de agradecer especialmente a su director el Prof. José Juan Calvino su implicación y al Dr. Juan José Delgado y la Dra. Xiaowei Chen por realizar la caracterización de la actividad catalítica de algunas de las muestras.

A los alumnos de TFG que han trabajado conmigo durante estos años: Marta, Guillermo y Ana; gracias por vuestro trabajo y dedicación.

Además de toda la gente que te ayuda profesionalmente durante los años de realización de una tesis, los que comparten, especialmente, las alegrías y decepciones son los compañeros de despacho. Quiero agradecer a todos los que han pasado por él durante estos años su paciencia y simpatía: Andrea, Achraf, Lau

y Javi. Pero tengo que mencionar a cinco que espero que sigan a mi lado durante muchos años más, y a una que ya conocía pero que se ha convertido en una amiga imprescindible. Compartir estos años, dentro y fuera de la Facultad, con Irma, Dani, Ángel, Isabel, María y Maider; ha sido un auténtico privilegio y espero poder contar siempre con vuestra amistad. Además de por su apoyo personal, debo agradecer especialmente la ayuda inestimable de Isabel durante estos años y, muy particularmente, durante los meses en los que he estado escribiendo la memoria de esta trabajo. Sin ella, sin su ilusión y rigor en el trabajo, no habría llegado a entregar este manuscrito en plazo.

Quiero dar las gracias a la gente que me acogió en París, sobre todo Francisco, Hiva y Natacha por hacerme sentir que París también era mi ciudad.

Ahora quiero dar las gracias a toda la gente que quizá no sepa que ha contribuido a esta tesis, pero que sin su apoyo todo habría sido mucho más difícil. A mis amigos de siempre Juanjo, Gonzalo, Rubén, Jimmy, Rivi y Miriam porque una cerveza con vosotros hace que todas las dificultades parezcan más pequeñas. A la gente de Crisol y todos los que vinieron con ellos por tantos años de felicidad, en especial a Laura por estar siempre, pase lo que pase, muy cerca y tener siempre un consejo acertado.

Me dejo para el final a la familia. A mis suegros por su cariño y porque no es lo mismo comer en el autoservicio que un tupper/piscina de cocido casero. A Pablo por hacerme reír siempre. A Nacho y Lucie por su amistad y cariño, por cuidar de mí durante mi estancia en París y hacerme sentir en casa. A mi madre y mis hermanos, porque todo lo que me proponga en la vida será posible gracias, exclusivamente, a que ellos están a mi lado y, aunque suceda cualquier cosa, siempre me apoyan y me guían. A mi abuela a la que una vez le preguntaron a qué se dedicaba su nieto y contestó: “algo parecido a médico pero con la bata muy sucia”. A mi padre, porque me lo dio todo y me va a faltar siempre. Porque no ver su mirada de orgullo el día que defienda este trabajo va a hacer que la felicidad no sea completa.

A Rocío, porque tu ayuda va más allá que cualquier palabra de ánimo o tu confianza absoluta en mis capacidades. Llegar a casa y verte sonreír me hace sentir la persona más feliz del mundo. No me imagino mi vida si no es a tu lado viendo crecer a nuestro hijo, y a los que vengan después...

A todos, gracias.

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	7
Capítulo I.....	13
1 Diseño de Síntesis de Nanoestructuras de Óxidos Complejos	13
2 Métodos de Síntesis de Nanopartículas de Óxidos Complejos	18
2.1 Reacciones de Coprecipitación en la Síntesis de Óxidos Complejos.....	19
2.2 Síntesis Sol-Gel en la Obtención de nanoestructuras de Óxidos Complejos	22
2.3 Síntesis Solvothermal: un Método Sencillo para la Obtención de Nanoóxidos Complejos.....	26
2.4 Síntesis por Microemulsiones: Un Medio Confinado en Vía Húmeda	29
2.5 Síntesis en Plantillas Rígidas: El Método Sol-Gel Adaptado a la Obtención de Nanoestructuras Complejas	33
2.6 Síntesis en Sales Fundidas: El método cerámico de la Nanoescala	36
3 Objetivos	40
4 Objectives	43
5 Bibliografía	46
Capítulo II.....	51
1 Introducción	51
2 Procedimiento Experimental	58
3 Caracterización Estructural y Composicional	60
3.1 Difracción de Rayos X de Policristal	60
3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica.....	66
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM)	66
3.2.1.1 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5$)	66
3.2.1.2 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, B= Cu, Mn	73
3.2.1.3 Microscopia electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) y espectroscopia por pérdida de energía de los electrones en modo espectro imagen en el sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5$)	75
3.2.1.4 Determinación del estado de oxidación de los cationes Co y Ni mediante EELS	80

4	Caracterización Magnética y Termoeléctrica	87
4.1	Caracterización Magnética.....	87
4.2	Caracterización Termoeléctrica.....	92
5	Caracterización de la Actividad Catalítica en la Reacción de Oxidación de CO a CO₂	98
6	Conclusiones	108
7	Bibliografía	110
	Capítulo III.....	115
1	Introducción	115
2	Procedimiento Experimental	125
3	Caracterización Estructural y Composicional	130
3.1	Difracción de Rayos X de Policristal	130
3.2	Caracterización por Microscopía Electrónica.....	142
4	Caracterización del Comportamiento Magnético	153
5	Conclusiones	156
6	Bibliografía	158
	Capítulo IV.....	163
1	Introducción	163
2	Procedimiento Experimental	172
3	Caracterización Estructural y Composicional	177
3.1	Caracterización estructural por difracción de rayos X	177
3.1.1	Ti _n O _{2n-1} libre de dopantes	177
3.1.2	Ti _n O _{2n-1} dopado con Mn o Cr	182
3.1.3	Eliminación de la matriz de carbono amorfo	185
3.2	Caracterización por Microscopía Electrónica.....	188
3.2.1	Ti ₄ O ₇ (corriente de N ₂).....	188
3.2.2	Ti ₄ O ₇ dopada con Mn o Cr	193
3.2.3	Ti ₃ O ₅ (corriente de Ar)	199
3.2.4	Digestión de la matriz de carbono amorfo.....	201
4	Caracterización Magnética.....	205
5	Conclusiones	214
6	Bibliografía	216

Anexo I	221
1 Técnicas de Caracterización Estructural.....	221
1.1 Difracción de Rayos X de Policristal	221
1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	222
2 Técnicas de Caracterización Textural y Superficial.....	228
2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	228
2.2 Caracterización Superficial por Adsorción-Desorción de N ₂ por el Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	229
2.3 Caracterización de la Compacidad de un Material Procesado en Forma de Pastilla	229
3 Técnicas de Caracterización Composicional.....	231
3.1 Espectrometría de Emisión con Fuente de Ionización (ICP-OES).....	231
3.2 Análisis Composicional por Microsonda	232
3.3 Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	233
3.4 Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones.....	234
3.5 Análisis Termogravimétrico (ATG)	237
4 Técnicas de Caracterización Funcional	238
4.1 Caracterización Magnética.....	238
4.2 Caracterización Termoeléctrica.....	238
4.3 Ensayos de Actividad Catalítica: Oxidación de CO a CO ₂	239
5 Bibliografía	241
Conclusiones	243
Conclusions	249

RESUMEN

El desarrollo de nuevos métodos de síntesis de nanoóxidos mixtos de metales de transición empieza a experimentar un creciente interés, no sólo porque existe evidencia experimental de que la reducción del tamaño de partícula puede mejorar su comportamiento funcional, sino que puede dar lugar a comportamientos inesperados que abran nuevos campos de investigación que conduzcan al diseño de nuevos dispositivos. La flexibilidad de composiciones y estructuras que presentan estos óxidos complejos es el reclamo fundamental para que un cada vez mayor número de grupos de investigación dirijan sus esfuerzos a la nanosíntesis de nuevos materiales con estequiometrías cada vez más complejas. Además de las dificultades intrínsecas de obtener cualquier compuesto con un tamaño de partícula muy reducido, la nanosíntesis de óxidos complejos se enfrenta a una serie de complicaciones adicionales comparada con la de partículas metálicas o compuestos binarios. Los óxidos complejos pueden contener varios iones de metales de transición en diferentes estados de oxidación y diferentes entornos de coordinación que pueden dar lugar a diferentes tipos de acomodación de las variaciones de composición. Por lo tanto, la obtención de una estructura concreta, con una composición determinada y con todos los elementos en el estado de oxidación y el índice de coordinación adecuados, requiere de un preciso control de todas las variables que gobiernan la síntesis. De acuerdo con estas ideas, el trabajo recogido en esta tesis, se dirige al desarrollo de nuevas rutas sintéticas para la obtención de nanoóxidos funcionales.

Esta tesis se estructura en cuatro capítulos, una sección de conclusiones generales y un anexo, en el que se recoge una breve descripción de los equipos y técnicas de caracterización utilizadas. En el capítulo I se describen, sobre la base de una profunda revisión bibliográfica de los diferentes métodos de síntesis conocidos para la obtención de nanoóxidos complejos, los motivos por los que se ha elegido un determinado método de nanosíntesis para la obtención de cada uno de los diferentes óxidos funcionales estudiados. El diseño de cada ruta sintética se ha realizado teniendo en cuenta una serie de requisitos, que buscan, en la medida de lo posible, la mayor eficacia y escalabilidad del método, además de adecuarse a los parámetros de la denominada “química verde”.

El primer requisito autoimpuesto para el desarrollo de los métodos de nanosíntesis es que transcurran mediante procesos de una sola etapa (*one-pot methods*). Con esto se busca la mayor eficiencia posible en la producción de las diferentes fases, con la vista puesta en las posibles aplicaciones de estos nanomateriales y en su producción industrial. Además, otro de los factores clave de las rutas sintéticas desarrolladas, consiste en que ofrezcan la posibilidad de

modificar las propiedades de los óxidos obtenidos mediante la incorporación de otros elementos, sobre todo, metales de transición. De la misma manera, se busca realizar estas variaciones composicionales mediante procesos que transcurran en un solo paso. El segundo requisito principal es evitar, en la medida de lo posible, el uso de disolventes orgánicos. La obtención de los distintos sistemas mediante rutas sintéticas en vía acuosa, repercutiría positivamente en economizar los métodos de producción, si las características de los materiales hicieran interesante su uso industrial. Además de los posibles beneficios desde el punto de vista económico, la síntesis en vía acuosa reduce el impacto medioambiental de los residuos obtenidos al facilitar su tratamiento.

Los métodos de síntesis que se discuten en los tres capítulos experimentales de este trabajo (capítulos II, III y IV) se basan en las estrategias de nanosíntesis que se han ido desarrollando en las últimas décadas, optimizadas para la obtención de los sistemas estudiados. Las tres familias de compuestos para las cuales se ha propuesto un método de nanosíntesis son: cobaltitas laminares de sodio, óxidos de manganeso con estructura laminar birnesita y estructura túnel hollandita, y óxidos de titanio reducidos.

En el capítulo II se discute el desarrollo de un método de nanosíntesis para el sistema Na_xCoO_2 . Esta familia de fases laminares se ha venido estudiando por sus propiedades electroquímicas debido a la gran movilidad y flexibilidad a la hora de intercalar iones sodio en su estructura. Además, existen determinadas fases con comportamiento superconductor, termoelectrico o catalítico. El objetivo principal es el desarrollo de un método de síntesis mediante el cual se consigan estabilizar nanopartículas lo más delgadas posibles. A partir de nanoplaquetas ultrafinas, se podría mejorar el comportamiento termoelectrico del sistema y, al aumentar la superficie específica, mejorar su actividad catalítica. Con este fin, se ha optado por un método de coprecipitación en condiciones ultrasuaves, es decir, en disolución acuosa y a temperatura ambiente. Este procedimiento permite, en un solo paso, obtener nanopartículas a las que es posible incorporar metales de transición como Ni, Cu o Mn como dopantes. Los diferentes productos de la síntesis se caracterizaron estructural y composicionalmente mediante diversas técnicas, haciendo especial hincapié en la información obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión con aberración corregida. Una vez caracterizados, intentando superar las dificultades que plantean estos materiales sobre todo en términos de estabilidad bajo el haz de electrones del microscopio, se realizó una caracterización preliminar del comportamiento magnético,

termoeléctrico y de actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de monóxido de carbono.

El método de síntesis propuesto para las cobaltitas laminares, es extrapolable a la obtención de otros sistemas 2D como los óxidos de manganeso con estructura birnesita dopados con gran variedad de elementos (Ce, Fe, Ni o Ti). De modo que, en el capítulo III, se discute la estrategia de síntesis que permite obtener estas fases mediante un método de coprecipitación. El óxido de manganeso birnesita no parece presentar propiedades funcionales relevantes debido a su baja estabilidad térmica. Sin embargo, este sistema es un intermedio sólido muy versátil para la obtención de otras fases de óxidos de manganeso como son las estructuras túnel hollandita, de forma que, produciendo partículas ultradelgadas de la fase birnesita, y transformándolas después mediante un tratamiento hidrotermal en las correspondientes hollanditas, se podrían obtener nanohilos de un tamaño más reducido. Estas últimas están focalizando un creciente interés debido a su buen comportamiento como electrodos en baterías de ion litio y, sobre todo, como catalizadores. Existen abundantes trabajos sobre la actividad catalítica de los óxidos de manganeso hollandita, y sobre cómo varía esta actividad en función de la incorporación de distintos dopantes. Sin embargo, parece faltar un estudio sistemático de la variación de la actividad catalítica del sistema controlando las posiciones que ocupan estos dopantes. Gracias a la aparente facilidad con la que se consigue incorporar selectivamente gran variedad de dopantes en los óxidos de manganeso birnesita, creemos posible transformar estas fases en sus correspondientes hollanditas controlando las posiciones donde se alojan los dopantes. De esta manera, se podría realizar el estudio de la actividad catalítica de nanohilos de estructura hollandita dopados selectivamente en la estructura del óxido o en los canales. En el capítulo se describe el método de obtención de birnesitas dopadas y la transformación de esta fase laminar en la estructura túnel hollandita. Los distintos productos se han caracterizado estructural y composicionalmente mediante difracción de rayos X, y microscopía electrónica de transmisión y técnicas espectroscópicas asociadas. Por último, se ha caracterizado el comportamiento magnético de las fases hollandita ya que, además de información sobre el orden magnético del sistema, puede aportar información sobre la composición de las muestras que ayude a interpretar la información obtenida por otras técnicas.

Por último, en el capítulo IV, se recogen los resultados de la síntesis de nanopartículas de fases de titanio reducidas, generalmente denominadas fases de Magnèli. Existen muy pocos ejemplos en la literatura sobre la síntesis de este

sistema en forma de nanopartículas. Se debe, en gran medida, a la dificultad de obtener un término concreto de esta serie homóloga en forma de partículas de tamaño reducido. Las condiciones tan extremas a las que hace falta someter al material para reducir el muy estable Ti(IV) , al Ti(III) responsable de las propiedades del sistema, se han demostrado, en la mayoría de los casos, incompatibles con la obtención de nanopartículas. Sin embargo, los beneficios que reportaría la obtención de lo que podría ser un excelente fotocatalizador, compensa la dificultad de este complejo método de síntesis. La ruta sintética propuesta, se basa en un método sol-gel en vía acuosa, en la que el polímero utilizado, al calcinarse, actúa como agente reductor y proporciona el medio confinado que impide el crecimiento de las partículas al someterla a las altas temperaturas necesarias para que se lleve a cabo todo el proceso. Adicionalmente, se ha diseñado el método de manera que hace posible, al mismo tiempo, la incorporación de dopantes como Mn o Cr, que pueden mejorar algunas de las propiedades del sistema. El producto de este tratamiento, es un nanocomposite poroso formado por las partículas del óxido de titanio reducido, dopadas o sin dopar, embebidas en una matriz de carbono amorfo. Por esta razón, la siguiente etapa, consiste en evaluar las distintas formas de eliminar esta matriz para obtener partículas aisladas. Todos los productos de la síntesis, se caracterizaron estructural y composicionalmente mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Además, se analizó el comportamiento magnético de las fases obtenidas cuyos resultados pueden aportar información importante sobre la composición del término de la serie obtenido en cada caso.

ABSTRACT

The development of new synthesis methods for mixed transition metal nano-oxides has been intensively studied over the last decades, not only for the experimental evidences of the improvement of their functional behaviour, but also because the particle size reduction could provoke the appearance of unexpected demeanours that would open new research fields which could drive to new applications and novel devices. The compositional and structural flexibility of complex oxides lure a growing number of research groups into the nano-synthesis of increasingly complex mixed transition metal oxides. Besides the common difficulties of particle size reduction in any system, complex oxides nano-synthesis faces some additional issues compared to metallic and binary oxide nanoparticles. Complex oxides can include various transition metals in different crystallographic positions, with diverse coordination environments, or different oxidation states which could lead to many different structures. Therefore, synthesizing one particular structure, with one particular composition, and all elements in the correct oxidation state and coordination index, requires a precise and careful control of all synthesis parameters. Following these ideas, the work presented in this thesis is focused on the development of new synthetic routes for the production of functional nano-oxides.

The thesis is structured in four chapters, a general conclusions section and an annexe with a brief description of devices and characterization techniques used during its realization. Chapter I is devoted to discuss, after a detailed bibliographical review of the diverse known synthesis methods for complex nano-oxides production, why the corresponding nano-synthesis method was chosen for each system. The synthesis design was carried out taking into consideration a series of requirements which follow, to the extent possible, high efficiency, scalability, and fulfil the so called “green-chemistry” parameters.

The first requirement is that all synthesis routes should be one-pot methods. This pursues the higher efficiency on the production of all phases, thinking on their possible applications of each nanomaterial and their industrial processing. Secondly, each method must allow functional tuning by substituting the transition metal by other foreign elements. These compositional variations should be also performed through one-pot synthesis strategies. One of the main requirements is the use of aqueous synthesis methods, avoiding any organic solvent. The production of any nano-system through aqueous routes would positively affect the economic aspects of a future industrial application. Besides economy, aqueous methods will reduce the environmental impact of the process because it would simplify residue treatment.

Every nano-synthesis method discussed in each experimental chapter (chapters II, III, and IV) is based on previously published strategies that have been developed over the last decades. The nano-synthesis routes presented in this work are optimizations of these strategies for the production of nanostructures of each system. There have been developed nano-synthesis strategies for three different families of compounds: Layered sodium cobaltites, manganese oxides with two different structures, the layered birnessite and the hollandite tunnel structure, and reduced titanium oxides also known as Magnéli phases.

Chapter II is dedicated to the synthesis strategy of delafossite related layered sodium cobaltites, Na_xCoO_2 . Lamellar cobalt oxides have been intensively studied over the last decades because of their electrochemical properties. Their 2D structure allows a high ion mobility and good stability upon ion insertion and deinsertion. Moreover, certain phases of the system display superconductive, thermoelectric and catalytic behaviours. The main objective of this chapter is the development of a green chemistry pathway to obtain the smallest possible layered sodium cobaltite particles, especially in terms of thickness. The use of ultrafine nanoparticles as building blocks of thermoelectric monoliths should increase the thermoelectric performance and, coupled with the specific surface area, their catalytic activity. In order to fulfil this objective, the chosen method was co-precipitation under ultra-soft conditions, this means, room-temperature and aqueous media. In addition, this procedure allows, in a one-pot strategy, the incorporation of diverse dopants like Cu, Mn or Ni. All products were structurally and compositionally characterized using different techniques, with special attention on the information gathered by aberration corrected transmission electron microscopy. Once this characterization was performed, getting over their extremely high sensitivity under the electron beam, a preliminary magnetic and thermoelectric characterization, besides an evaluation of their catalytic activity for CO oxidation, were carried out.

The synthesis method developed for layered cobaltites is translatable to the production of nanostructures of other 2D systems, as manganese oxide birnessites doped with a great variety of elements, especially other transition metals (Ce, Fe, Ni or Ti). Therefore, chapter III is devoted to the application of this method to produce ultrathin particles of this system. The manganese oxide birnessites do not show special functional features due to their low thermal stability. Nevertheless, they are versatile solid precursors for other complex manganese oxides as those showing the tunnel structure hollandite. Using ultrafine birnessite nanoparticles as starting solids for the production of

hollandite nanowires by a hydrothermal treatment, may introduce some positive characteristics in the final product as smaller particle size. These compounds are attracting growing interest of the scientific community because of their good performance as lithium batteries electrodes and, mainly, for their catalytic behaviour. There are many recent publications about hollandite catalytic activity, and how it varies upon compositional variations. Nevertheless, these studies lack of a systematic discussion about how the catalytic activity changes depending where the dopant is located. The co-precipitation method developed, allows selective incorporation of diverse dopants into the birnessite structure, therefore, we think that we will be able to produce hollandite nanowires with a careful control of where the dopants are located. In this way, we would be able to perform a systematic study of the catalytic activity of either channel doped or “skeletal” doped hollandite nanowires. In this chapter, the birnessite nanosynthesis and their hydrothermal transformation into hollandite nanowires are described. All products have been structurally and compositionally characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy with its coupled analytical techniques. Additionally, a magnetic characterization was performed because, besides information about magnetic order in these phases, it could provide relevant compositional data that could support the information provided by other techniques.

In the last chapter, the forth one, the design of a synthesis strategy for the production of reduced titanium oxide nanoparticles is discussed. There are few examples in the literature about the synthesis of these systems as nanostructures, mainly due to the problems of producing a specific term of this family. The extreme conditions needed to reduce the stable Ti(IV) to the Ti(III) responsible of the properties of the system, have usually proved to be incompatible with its production as small nanoparticles. Nevertheless, the benefits that would generate the production of what would be an excellent photocatalyst, compensate the difficulties of this complex synthesis pathway. The strategy consists in an aqueous sol-gel method using a polymer which encapsulate the precursors. This polymer provides, simultaneously, a confined media avoiding particle growth even at high temperatures and its calcination, without oxygen, reduce the titanium oxide nanoparticles to the desired term of the Magnèli phases. In addition, the method was designed allowing, at the same time, the incorporation of dopants as Mn or Cr, which could improve some of the system properties. The final product of this process is a nanocomposite made by the reduced titanium oxide nanoparticles, doped or undoped, embedded in an amorphous carbon matrix. Because of that, the next stage is the evaluation of

different methods of selective elimination of this matrix without damaging the nanoparticles inside. All synthesis products were structurally and compositionally characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Finally, the magnetic characterization was performed. This analysis could yield compositional information that could complement other data gathered with other techniques.

Capítulo I:
Nanosíntesis de Óxidos Mixtos de
Metales de Transición

1 DISEÑO DE SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS COMPLEJOS

Las partículas con tamaño nanométrico no son nuevas ni en la naturaleza ni en la ciencia. Sin embargo, a partir del desarrollo de las microscopías de fuerzas atómicas y de efecto túnel y el enorme avance tecnológico en la microscopia electrónica con resolución atómica se ha dispuesto de herramientas imprescindibles para entender y obtener beneficios de los fenómenos que rigen la materia cuando se organiza en la nanoescala. En general, estos fenómenos están determinados por efectos cuánticos y otros procesos relacionados con el aumento de la superficie al reducir el tamaño de las partículas. El objetivo de la nanociencia es, no solo trabajar con la materia en las dimensiones más pequeñas, si no manipular los materiales a esa escala para poder utilizar las propiedades únicas y novedosas que presentan en nuestro mundo macroscópico. La comprensión de todos estos fenómenos permite sintetizar nuevos materiales que han producido gran parte de los últimos avances en campos de aplicación tan diversos como la medicina, la computación, la producción y almacenamiento de energía o la catálisis.

Los métodos de nanosíntesis están divididos en dos grandes grupos: estrategias *top-down* y *bottom-up*. Las primeras engloban todos aquellos métodos que buscan disminuir el tamaño de un sólido masivo ya formado, con la consecuente producción de gran cantidad de residuos. En cambio, las estrategias *bottom-up* pretenden formar un nanomaterial a partir de sus elementos constituyentes como si de una molécula se tratara. Este grupo de rutas sintéticas, aunque más complejas y costosas, pueden conseguir un control preciso sobre el tamaño de partícula, morfología, composición y estructura inalcanzable para un método *top-down*. Dentro de esta categoría, existen dos ramas que se suelen denominar métodos físicos y métodos químicos. Gracias a las técnicas englobadas en la primera categoría, *Chemical Vapor Deposition (CVD)*, *Molecular Beam Epitaxy (MBE)* o *Atomic Layer Epitaxy (ALE)*, se pueden producir nanoestructuras de una gran pureza. Sin embargo, se trata de técnicas menos flexibles que no permiten la obtención de nanomateriales de morfología, composición y estructura complejas, limitándose, en muchos casos, a la obtención de láminas delgadas. En cambio los métodos químicos, a pesar de su complejidad, son capaces de producir centenares de tipos de nanomateriales donde se puede ejercer un control minucioso sobre casi todos los aspectos de cada compuesto.

Desde que M. Faraday obtuviera accidentalmente en 1850 una suspensión coloidal de nanopartículas de oro [1], se han desarrollado multitud de métodos para la obtención de casi cualquier morfología de partículas metálicas. El siguiente paso en complejidad es la producción de compuestos binarios, semiconductores como CdSe [2], u óxidos binarios como SiO₂, alúmina o ZnO [3-5]. El problema radica en que, a medida que aumenta el número de componentes, crecen las dificultades de obtener un producto concreto. De este modo, una vez que las técnicas para la obtención de nanomateriales se han ido desarrollando y se ha empezado a entender y controlar los parámetros que las gobiernan, se ha podido acometer la síntesis de compuestos complejos, como los óxidos mixtos de metales de transición.

Esta familia de compuestos es la base de infinidad de dispositivos debido a la gran variedad de propiedades que presentan. Esta versatilidad se conoce desde hace muchas décadas y su uso comercial es común y generalizado en todos los sectores industriales. Gran parte de estas aplicaciones se debe a sus propiedades dieléctricas, magnéticas, superconductoras, electroquímicas y catalíticas. Además, existe la posibilidad de que los óxidos complejos presenten simultáneamente varias de estas propiedades, dando lugar a los conocidos como materiales multifuncionales [6].

La mayor parte del esfuerzo científico aplicado en el área de los óxidos mixtos se centra en desarrollar nuevas funcionalidades mediante ingeniería cristalina, o en la mejora de las propiedades ya conocidas mediante nuevos métodos de procesamiento del material, especialmente la reducción de su tamaño de partícula hasta la nanoescala. Con este objetivo, se busca comprender de manera profunda cómo actúan las leyes que rigen el comportamiento de los átomos dentro de la celda unidad, las variaciones en sus propiedades que producen los defectos en sus estructuras cristalinas, las características fundamentales de las interfases entre distintos materiales, etc.

En los últimos años se ha producido un progreso enorme en la ingeniería cristalina a nivel atómico de los óxidos de los metales de transición. Esta manipulación selectiva de las posiciones y estados de oxidación de los elementos que integran estos materiales ha permitido la modificación o la aparición de nuevas propiedades y aplicaciones de los óxidos complejos. Mediante estas técnicas se busca principalmente actuar sobre las propiedades relacionadas con su estructura electrónica, consiguiendo, por ejemplo, entender a nivel atómico la interacción entre el magnetismo y la polarización electrónica [7]. De esta manera,

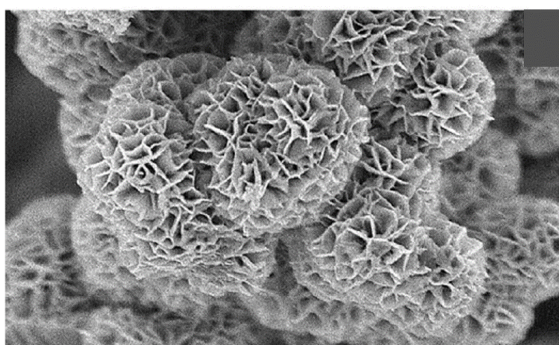


Figura 1.1 Nanoestructura con forma de esponja de una fase KMnO_2 tomada de un artículo publicado por D. Portehault et al en 2008 [8].

se han podido proyectar y diseñar los materiales que ahora conocemos como multiferroicos.

El segundo campo, y en el que se centra este trabajo, es la obtención de nanoestructuras de óxidos complejos. Aquí la gran fuerza motriz que ha canalizado todo este esfuerzo investigador es, principalmente, el estudio de sus propiedades catalíticas.

Igual que ocurre en el caso de los metales nobles y aleaciones de los mismos, o en algunos óxidos simples, el rendimiento catalítico aumenta drásticamente al reducir el tamaño de partícula. Como es sabido, al producir un material con tamaño de partícula nanométrico aumenta enormemente la relación de átomos en superficie, y por tanto el área de contacto del compuesto con las especies que intervienen en un determinado proceso catalítico, mejorando la efectividad del catalizador. Otro aspecto importante es la morfología de las nanopartículas. Nuevamente, desde el punto de vista de la catálisis, no todos los planos cristalográficos de una estructura presentan el mismo comportamiento catalítico. Por lo tanto, un diseño preciso de la geometría externa de las partículas puede ser un punto clave a la hora de optimizar un material para su uso como catalizador.

La síntesis de óxidos complejos en forma de nanopartículas se enfrenta a los mismos problemas que el resto de compuestos: elevada reactividad, problemas de aglomeración, compromiso entre temperatura de síntesis y tamaño de partícula, etc. A estas dificultades en la obtención de lo que generalmente son fases metaestables, hay que añadir una complejidad adicional asociada a la cantidad de componentes que conforman el óxido. La presencia de al menos dos metales en las mezclas precursoras, o la necesidad de obtener un mismo metal en dos estados de oxidación distintos en la proporción adecuada, provoca un aumento

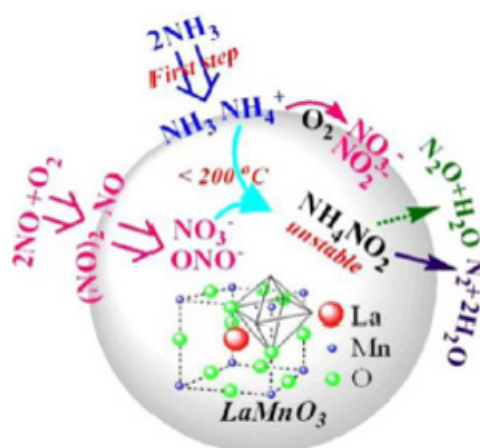


Figura 1.2 Mecanismo de reacción propuesto para la reducción catalítica selectiva de NO con NH_3 sobre una partícula de LaMnO_3 . [9]

en las posibilidades de obtener un producto final distinto al perseguido o a una mezcla de fases. Esto, unido a la enorme variabilidad estructural de los distintos compuestos, hace que sea muy complicado o incluso imposible sistematizar los métodos de síntesis de óxidos complejos.

Por tanto, paralelamente a la gran variedad de composiciones y estructuras de los óxidos complejos se han desarrollado multitud de métodos de nanosíntesis. En los siguientes capítulos de esta tesis, se describirán los distintos métodos para la obtención de tres familias distintas de nanoóxidos funcionales: cobaltitas laminares de sodio, óxidos de manganeso laminares y con estructuras túnel, y óxidos de titanio reducidos. Cada una de las estrategias de síntesis desarrolladas para la obtención de estos materiales se diseñó siguiendo una serie de requisitos:

1. Desarrollo de rutas sintéticas en una sola etapa: Se han buscado métodos de síntesis en los que la fase deseada se obtenga en procesos que transcurran en un solo paso, lo que en inglés se denomina *one-pot synthesis methods*. El objetivo es que si alguno de los materiales producidos presenta alguna aplicación tecnológica, la ruta sintética que conduzca a él sea lo más económica y escalable posible.
2. Incorporación de dopantes: Como se ha mencionado anteriormente, una forma sencilla de modificar las propiedades de un material consiste en la incorporación de otros elementos en la estructura madre del óxido complejo. En los métodos de síntesis para la obtención de las distintas fases recogidas en esta tesis, se busca incorporar distintos metales de transición que puedan modificar o introducir características novedosas en los materiales.
3. Síntesis en vía acuosa: Volviendo a hacer hincapié en la economía y la escalabilidad de los métodos desarrollados, se perseguirá que todos los procesos tengan lugar en vía acuosa. Esto, además, incide positivamente en la reducción del impacto medioambiental que pueda tener la síntesis de los materiales.
4. Obtención de láminas ultradelgadas: Dos de las fases estudiadas se pueden considerar materiales bidimensionales, concretamente las cobaltitas laminares y los óxidos de manganeso con estructura birnesita. Existen diversas estrategias para producir monoláminas de estos materiales o, al menos, partículas formadas por un número muy reducido de ellas. Sin embargo, al tratarse de sólidos 2D en los que sus láminas constituyentes se encuentran unidas por fuerzas electroestáticas, los procesos de delaminación suelen ser largos y, en la mayoría de los casos,

constan de numerosas etapas. Las rutas sintéticas desarrolladas para la obtención de estas fases se dirigen a obtenerlas en forma de nanopartículas lo más delgadas posibles. De esta manera, se podría evitar tener que recurrir a los métodos de delaminación convencionales.

Con objeto de poder valorar las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos de síntesis existentes hasta la fecha, y poder encontrar el que mejor se adapte a estas premisas, este capítulo se ha dedicado a realizar una revisión bibliográfica de las rutas sintéticas de nanoóxidos complejos. En cada sección, además de una breve descripción del método, se pretende discutir la viabilidad de la aplicación de cada uno a las distintas fases objeto de este trabajo.

2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS COMPLEJOS

Los métodos de nanosíntesis de óxidos complejos se basan en los utilizados para la obtención de nanoestructuras tradicionales que se desarrollaron en la segunda mitad del siglo XX. Se enfrentan a los mismos problemas que éstos, es decir, la estabilización de fases metaestables de alta energía superficial mediante el control de las etapas de nucleación y crecimiento de partícula [10]. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la síntesis de nanoóxidos complejos introduce nuevas dificultades que deben superarse para la obtención de estas especies. Mientras que en la síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductoras, el diseño del método puede centrarse en la reducción de la polidispersidad y la aglomeración de las partículas en reacciones que transcurren en condiciones suaves, en el caso de los óxidos ternarios conlleva la estabilización de estructuras y estequiometrías complejas que suelen necesitar elevadas temperaturas de síntesis. Como es de sobra conocido, generalmente la temperatura y el crecimiento del tamaño de partícula suelen ser directamente proporcionales. Excepto en el caso de algunas estructuras muy estables a baja temperatura, la gran mayoría de óxidos complejos necesita un elevado aporte de energía para que los elementos que los integran se ordenen de la manera deseada y en la proporción exacta. Al ser la temperatura el factor clave para la obtención de gran parte de los óxidos complejos, los métodos de nanosíntesis convencionales se han ido adaptando mediante el diseño de estrategias que consigan limitar el crecimiento de las partículas incluso a elevadas temperaturas.

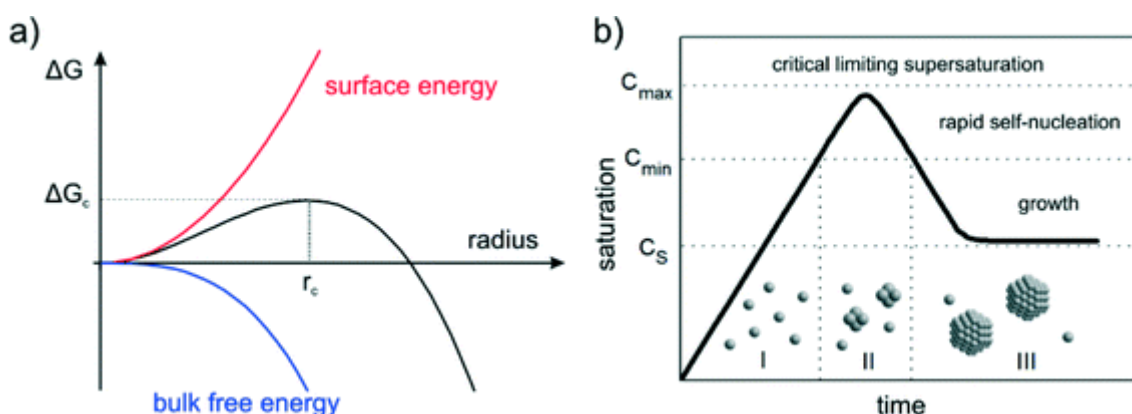


Figura 1.3 a) Dependencia de la energía libre de una nanopartícula (ΔG) con el radio (r) de acuerdo a la teoría clásica de nucleación. El máximo de la curva marca el tamaño estable de los núcleos. b) Principio de nucleación de nanopartículas según el mecanismo de LaMer en función de la concentración de precursores y el tiempo. Figura tomada de [10].

El segundo factor clave es el control del estado de oxidación de los distintos metales que conforman el óxido complejo de manera simultánea. Esto provoca que, incluso en óxidos mixtos con estructuras muy estables, el método de síntesis tenga que encontrar las condiciones de equilibrio en las que todas las especies se encuentren en el estado adecuado. La solución a este problema suele residir en la utilización de agentes oxidantes o reductores que controlen las condiciones del sistema. Sin embargo, la introducción de más especies en el medio de reacción puede conllevar la aparición de fases secundarias que deberán eliminarse posteriormente mediante técnicas de purificación no siempre sencillas. Otra posibilidad es, de nuevo, alcanzar el estado de oxidación requerido mediante tratamientos térmicos.

A continuación, se recogen las distintas estrategias de nanosíntesis de óxidos complejos conocidas, discutiendo cómo pueden afectar los distintos parámetros de cada método a la obtención de las fases cuya obtención se discutirá en los siguientes capítulos de esta tesis.

2.1 REACCIONES DE COPRECIPITACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS COMPLEJOS

Muchos de los primeros métodos de síntesis de nanopartículas de óxidos se consiguieron por precipitación simultánea de productos solubles en el seno de una disolución acuosa, seguido, en muchos de los casos, de la descomposición de estos productos intermedios a los óxidos correspondientes mediante un tratamiento térmico. Generalmente, el cambio de solubilidad de los reactivos inicialmente disueltos se produce por un cambio de pH en la disolución madre. Las reacciones de coprecipitación conllevan que la nucleación, crecimiento, coagulación y aglomeración de las partículas se produzca al mismo tiempo. Debido a la dificultad de separar estos procesos, es difícil comprender detalladamente el mecanismo de cada uno de ellos [11]. De manera general, los factores que permiten el control del proceso son:

1. Naturaleza de los precursores: Normalmente sales orgánicas o inorgánicas de los metales implicados. Los ligandos añadidos con el metal pueden actuar como estabilizantes de la superficie de las nanopartículas obtenidas, ayudando a limitar su tamaño o inhibiendo la agregación de las mismas.
2. Concentración de los precursores y disolvente utilizado: La solubilidad de los precursores en el disolvente elegido debe ser alta mientras que la solubilidad de los productos intermedios debe ser suficientemente baja

como para producir el medio sobresaturado necesario para la nucleación de muchas semillas de nanopartículas de manera simultánea.

3. Naturaleza del agente precipitante: Suelen ser ácidos o bases que provoquen la insolubilización de las especies intermedias. Las especies obtenidas de la disociación del precipitante pueden o no formar parte del producto final.
4. Temperatura: Tanto durante la reacción de coprecipitación como del tratamiento térmico subsiguiente si se necesita.

Las reacciones de obtención de nanoóxidos se pueden dividir en dos grupos: aquéllas en las que se produce el óxido directamente en la reacción de coprecipitación y las que necesitan un tratamiento posterior. En ambos casos resulta difícil obtener partículas monodispersas, como en el caso de la obtención de nanopartículas metálicas [12]. Normalmente, se requiere la presencia de un agente estabilizador que prevenga la coagulación o la aglomeración de las partículas. En el caso de que para la obtención del material se necesite un tratamiento térmico posterior a la coprecipitación, la aglomeración de las partículas y polidispersidad en sus tamaños suele ser insalvable. Esto se debe a que, en muchos de los casos, los agentes estabilizadores son moléculas orgánicas que se verían degradados por la acción de la temperatura.

En el caso de la nanosíntesis de óxidos complejos se introducen más variables en el sistema, que hay que tener en cuenta. La presencia de dos o más cationes metálicos en el seno de la disolución suele conllevar la obtención de mezclas de fases, por lo que el ajuste preciso de los parámetros antes mencionados se hace más importante si cabe. Excepto para estructuras muy estables, como puede ser el caso de la espinela o algunos ejemplos de perovskitas, el tratamiento térmico posterior de los intermedios obtenidos en la reacción de coprecipitación suele ser imprescindible. Por ello, la obtención de nanopartículas de tamaños muy reducidos no es comúnmente alcanzable. Un factor clave en la síntesis por coprecipitación de nanoóxidos complejos es el control del estado de oxidación de los metales implicados. En muchas ocasiones se necesita añadir al medio de reacción agentes oxidantes o reductores en la proporción necesaria para conseguir el estado de oxidación preciso de todas las especies presentes. Es también común, la utilización de atmósferas especiales para controlar este estado de oxidación, complicando el montaje de los reactores.

Existen numerosos ejemplos en la literatura sobre procesos de síntesis de óxidos complejos mediante reacciones de coprecipitación. En todos éstos, el disolvente más comúnmente utilizado es el agua. En este medio, la mayoría de los métodos

transcurren a través de la calcinación de los intermedios hidróxido producidos en la coprecipitación [13-16]. Para intentar disminuir la dispersión de tamaños y la aglomeración de las partículas se han propuesto métodos que buscan apoyarse en las propiedades de los fluidos supercríticos, como el caso de la síntesis publicada por Zhang *et al* [17].

Los intermedios de la síntesis por coprecipitación en forma de carbonatos, bicarbonatos u oxalatos también son comunes en estos procesos. Presentan la ventaja, en general, de poseer temperaturas de descomposición ligeramente más bajas, en torno a los 400 °C. De esta manera se disminuye la aglomeración o sinterización de las partículas primarias [18, 19].

Como se mencionó antes, sólo las estructuras de óxidos complejos más estables, como la espinela, son alcanzables en procesos de nanosíntesis de un solo paso. En estos casos, la síntesis por coprecipitación se suele realizar a temperaturas más elevadas (50-100 °C), de manera que los productos de la precipitación evolucionen directamente al óxido buscado en el mismo reactor [20]. Independientemente de la estabilidad de la estructura de estas fases, el problema de la agregación entre partículas sigue estando presente. Li *et al* [21] provoca la aparición de cargas superficiales en las partículas que provoquen la repulsión entre ellas, al acidificar el medio de reacción una vez formadas con ácido nítrico diluido. Al no necesitarse un tratamiento térmico posterior, es posible la utilización de moléculas orgánicas para estabilizar la superficie de las partículas y disminuir la aglomeración de las mismas. Diversos autores han propuesto distintas soluciones aplicadas a sistemas diferentes. Otros optan por estabilizadores estéricos de la superficie de las partículas, como el ácido oleico, polivinil alcohol o almidón [22]. Además de ferritas, existen otros ejemplos en la bibliografía donde se consigue el óxido complejo por coprecipitación sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Por ejemplo, óxidos complejos de Mn o Co de estructura laminar pueden obtenerse directamente por coprecipitación [23, 24].

La utilización de disolventes orgánicos en lugar de agua como medio para realizar reacciones de coprecipitación, ofrece algunas ventajas respecto al medio acuoso. Permiten la precipitación simultánea de especies de metales que necesitarían de intervalos de pH muy diferentes para su coprecipitación en medio acuoso. También puede darse el caso de que el propio disolvente se comporte como agente estabilizante de la superficie de las partículas, provocando un descenso en la polidispersidad de las muestras y una menor agregación de las partículas. La principal desventaja de utilizar disolventes orgánicos es el encarecimiento del

proceso, tanto por el mayor precio de los reactivos como por los gastos de reciclado de los residuos producidos. Sin embargo, en algunas ocasiones, alejarse de los preceptos de la química verde está justificado por los beneficios que se aportan al producto final [25].

En otros casos, el uso de disolventes orgánicos tiene por objeto evitar la precipitación prematura de los hidróxidos u óxidos del metal. Un problema a considerar, puede residir en la precipitación prematura cuando están involucrados metales de transición con estado de oxidación elevado, como pueden ser Ti^{4+} o Zr^{4+} .

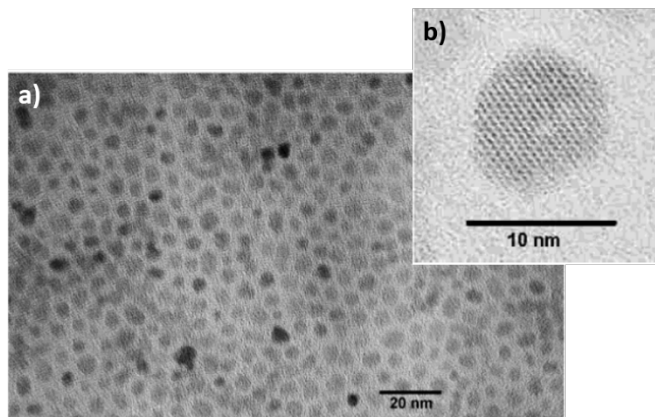


Figura 1.4 a) Imagen TEM de las partículas obtenidas en [27] y b) detalle de una partícula aislada con composición MnFe_2O_4 .

Este efecto se puede evitar en cierta medida utilizando precursores cloruros o alcóxidos del metal en disolventes orgánico anhidros. Al controlar la hidrólisis, se puede controlar el crecimiento y la aglomeración de las partículas [26, 27].

El método de síntesis por coprecipitación ha sido el elegido para la obtención de dos de las fases estudiadas en los siguientes capítulos. Concretamente, las cobaltitas laminares de sodio y los óxidos de manganeso con estructura laminar tipo birnesita. Ambos tienen en común que son accesibles en disolución acuosa bajo determinadas condiciones de pH y potencial de reducción a temperatura ambiente. Pese a los muy probables problemas de agregación, este método cumple el resto de condiciones que se establecieron como objetivos para el desarrollo de nuevos métodos de síntesis. Como se verá en los capítulos correspondientes, las fases buscadas se pueden obtener mediante un método de síntesis en un solo paso, en vía acuosa y en condiciones ultra-suaves, de forma que se podrán incluir distintos dopantes en las estructuras madre y, además, se conseguirá estabilizar estas fases con muy pocas láminas de espesor.

2.2 SÍNTESIS SOL-GEL EN LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDOS COMPLEJOS

Tradicionalmente, el método sol-gel se refiere a la hidrólisis y condensación de precursores alcóxido, como el tetraetil ortosilicato, TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$). En las últimas décadas, se ha generalizado a otros precursores metálicos que pueden sufrir las mismas reacciones de polimerización, dando lugar a un intermedio muy viscoso denominado gel [6]. Una vez eliminadas todas las moléculas del disolvente

original, este gel da lugar un aerogel o a un xerogel dependiendo del proceso de secado. El producto final se obtiene mediante la calcinación de los mismos.

La principal ventaja de este método es el control que se puede ejercer sobre el tamaño y la morfología de las partículas mediante el precursor utilizado y controlando la hidrólisis del mismo mediante el pH [28]. Sin embargo, el método tiene la limitación de que solamente puede ser aplicado con derivados alcóxidos de metales, ya que deben poder sufrir las

reacciones de policondensación que se necesitan para la formación de la red polimérica que da lugar al gel. Es el caso, por ejemplo, de los derivados alcóxido del Ti, V o Si. Esto hace difícil aplicar este método a la síntesis de óxidos complejos, ya que la mayoría de los metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición no se comportan de esta manera.

La adaptación del método sol-gel para la obtención de casi cualquier óxido sencillo o complejo de metales, semimetales, o incluso no-metales, se denomina método Peccini [29]. Aunque originariamente fue propuesto para la obtención de películas delgadas, rápidamente se adaptó para producir muestras policristalinas. La estrategia general consiste en la formación de complejos de metales o no-metales con ligandos bi- o tridentados que actúen como agente quelante, por ejemplo, el ácido cítrico. Posteriormente, se añade un polialcohol como el etilenglicol para unir los quelatos mediante reacciones de poliesterificación que da como resultado la gelificación del sistema (figura 1.6). En algunas ocasiones no es necesario añadir estas especies polimerizantes ya que se puede obtener un resultado similar directamente con el agente complejante. Después del secado, el gel se calienta para provocar la pirólisis de las especies orgánicas y producir la aparición de las partículas del nanoóxido.

La principal ventaja del método Peccini, además de poder aplicarse a más especies que el proceso sol-gel clásico, es que los agentes quelantes tienden a formar complejos estables en rangos de pH muy amplios, lo que facilita la síntesis de óxidos complejos que involucren a gran cantidad de metales, donde cada especie necesita condiciones de acidez distintas. Por el contrario, los puntos

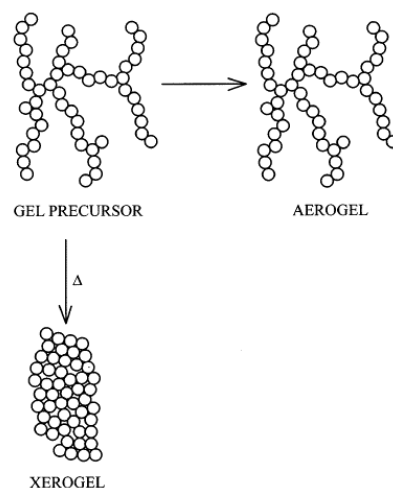


Figura 1.5 Relación en la estructura de un gel, aerogel y xerogel [11]

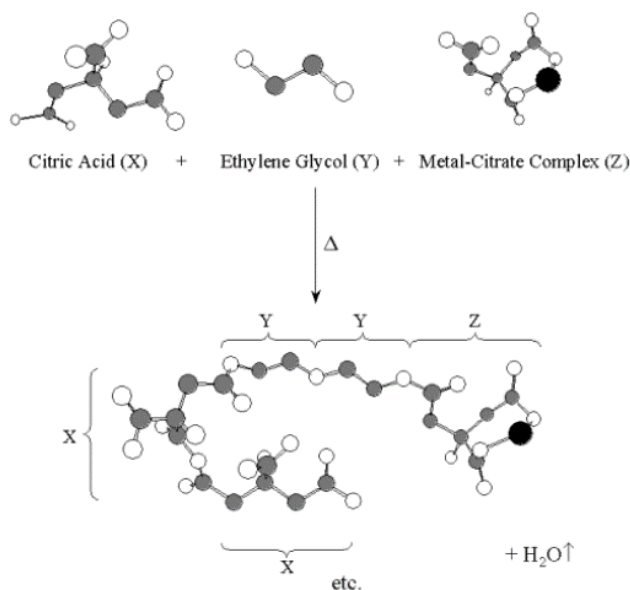


Figura 1.6 Esquema de la formación del gel en el método Peccini utilizando ácido cítrico como complejante y etilenglicol como agente polimerizante [30]

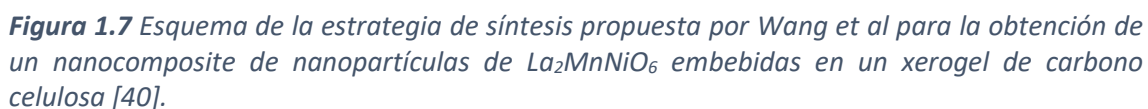
débiles del método son la falta de control sobre el tamaño y morfología de las partículas. A diferencia del método clásico, donde el propio metal forma parte de la estructura polimérica del gel, aquí los cationes metálicos están esencialmente atrapados en la red orgánica a la cual están muy débilmente unidos, de manera que las partículas obtenidas después de la calcinación del gel suelen ser esféricas o cuasiesféricas y la agregación,

debida a procesos de sinterización, se da de manera generalizada. Generalmente, la única manera de ejercer un control sobre el tamaño de partículas es a través de la temperatura de calcinación y ésta suele venir determinada por el agente quelante utilizado.

La mayoría de los casos encontrados en la literatura usan como agente complejante el ácido cítrico, aunque en algunos casos no queda claro si en realidad se trata de un método de síntesis sol-gel. En muchas aplicaciones de este método, no se añade ningún agente polimerizante por lo que, en la mayoría de las ocasiones, el tamaño de partícula obtenido suele ser mayor [31]. Este método de citratos suele utilizarse para conformar el producto final en forma de pastilla que, posteriormente, se sinteriza a elevadas temperaturas para obtener un sólido masivo homogéneo [32-34].

Entre los ejemplos en los que se utilizan ambos agentes, complejante y polimerizante, se pueden encontrar numerosos procedimientos de nanosíntesis de óxidos complejos [35, 36]. La principal ventaja de este método es su flexibilidad para la obtención de una gran variedad de estructuras, algunas de ellas muy complejas. Si hubiera que nombrar un método general para la obtención de nanoestructuras de óxidos complejos, sin duda, éste sería el método sol-gel de citratos. Sin embargo, el proceso tiene una serie de desventajas que hay que considerar. Pese al medio confinado producido por el entramado del gel, las altas temperaturas necesarias para calcinarlo suele provocar un crecimiento moderado de las partículas, por lo que la obtención de

Además del ácido cítrico, otro agente quelante común es el ácido etilendiamintetraacético (en inglés EDTA) por su habilidad de unirse a casi cualquier metal. Los cuatro grupos carboxilato que posee esta molécula le permite actuar como ligando bi-, tri-, tetra-, penta-, o hexadentado dependiendo del pH de la disolución [38]. También se pueden utilizar polímeros directamente como agentes quelantes que, además de encapsular los precursores metálicos en su estructura tridimensional, hace innecesaria la adición de agentes polimerizantes. Estas reacciones se suelen denominar síntesis de combustión de polímeros [39]. Mediante este método también se pueden obtener nanocomposites. Estos materiales han despertado un elevado interés en los últimos años. Se trata de nanopartículas embebidas y dispersas en el seno de una matriz más o menos rígida que cumple varias funciones. Por un lado, mantiene las partículas aisladas unas de otras evitando su aglomeración y minimizando las posibles interacciones magnéticas entre ellas. Además, durante el proceso de síntesis proporcionan un medio confinado rígido, limitando el crecimiento de las nanopartículas y disminuyendo la dispersión de tamaños. Por último, generalmente las matrices son porosas, permitiendo el contacto de sustancias líquidas y gaseosas con las nanoestructuras encerradas en la matriz, convirtiendo estos nanocomposites en materiales muy atractivos desde el punto de vista catalítico [40, 41].



El método de síntesis desarrollado para la obtención de nanopartículas de óxidos de titanio reducidos propuesto en el capítulo IV de este trabajo, se basa en un método sol-gel por calcinación de un polímero. Como se discutirá en el capítulo, los métodos de obtención de estas fases en la nanoescala no son abundantes debido a las altas temperaturas necesarias para reducir el TiO_2 [42]. Para poder conseguirlo, se necesita un medio confinado lo suficientemente rígido y estable a esas temperaturas que limite el crecimiento de los cristales. La obtención de las nanopartículas en el seno de una matriz que, además de esta función, reduzca simultáneamente el óxido de titanio hasta la fase deseada parece ser una aproximación válida. Además, adaptando el método para producir un gel en base agua, se permite la incorporación de dopantes en un proceso en una sola etapa. El problema principal del método es la necesidad de eliminar dicha matriz un método de digestión.

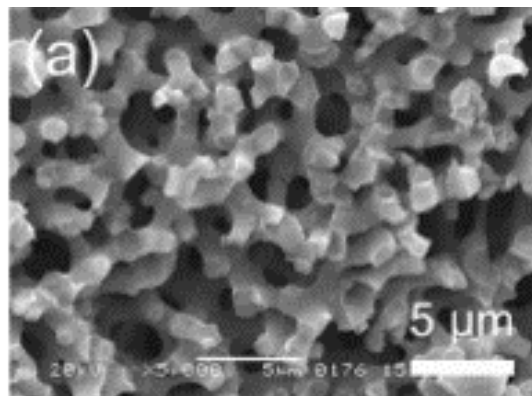


Figura 1.8 Imagen SEM del nanocompiste obtenido en [41].

2.3 SÍNTESIS SOLVOTERMAL: UN MÉTODO SENCILLO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOÓXIDOS COMPLEJOS

Un disolvente en un contenedor sellado puede llevarse a temperaturas mucho más elevadas que su punto de ebullición gracias a la presión autogenerada dentro del reactor producida por el calentamiento del sistema. Las reacciones químicas llevadas a cabo en estas condiciones se denominan métodos solvotermales, de manera genérica, o si el disolvente es agua, síntesis hidrotermal [43]. Estas condiciones de elevada presión y temperatura aproximan al disolvente a su punto crítico y, por tanto, empiezan a comportarse como un fluido supercrítico. El punto crítico del agua, por ejemplo, se alcanza a 374 °C y 218 atm de presión. Los fluidos supercríticos presentan características tanto de los líquidos como de los gases. Una de las más importantes a considerar en procesos de síntesis solvotermal es que las interfases entre un sólido y un fluido supercrítico carecen de tensión superficial, lo cual reduce significativamente la energía de las nanopartículas que se están formando en el seno del fluido, estabilizando tamaños de partícula muy reducidos. Por otra parte, la elevada viscosidad del fluido se opone a procesos que favorecerían el crecimiento de las partículas como puede ser el mecanismo de maduración Ostwald. Al mismo tiempo, las condiciones de presión y

temperatura aumentan la solubilidad de las especies presentes que en otras condiciones serían prácticamente insolubles.

Algunos procesos solvotermales implican alcanzar completamente el estado supercrítico. Sin embargo, la mayoría de los casos transcurren en condiciones alejadas del punto crítico, beneficiándose simplemente del aumento en la solubilidad y la reactividad a elevadas temperaturas y presiones de las especies metálicas implicadas. Además, pese a no alcanzarse las condiciones de fluido supercrítico, la energía superficial de las partículas se reduce y la viscosidad del medio aumenta lo suficiente como para estabilizar tamaños de partícula reducidos y poder ejercer cierto control morfológico sobre los productos obtenidos. En todo caso, los métodos de síntesis solvothermal permiten la obtención de materiales a menor temperatura de la que sería necesaria en procesos de síntesis por método cerámico. A diferencia de los casos anteriores, generalmente los productos de la síntesis hidrotermal son cristalinos, por lo que no son necesarios tratamientos térmicos posteriores para obtener la estructura deseada.

Además de los parámetros comunes al resto de estrategias de nanosíntesis, como la temperatura, la naturaleza del disolvente y la de los precursores, en los métodos de síntesis solvothermal hay que tener en cuenta la presión alcanzada durante el proceso. Este factor se suele controlar mediante el grado de llenado del reactor. A partir de la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción y del volumen del contenedor se puede calcular la presión que alcanzará el sistema. Hay que tener en cuenta que el comportamiento del fluido en el interior del reactor normalmente se aleja del comportamiento ideal [44].

Existe una gran variedad de ejemplos de métodos solvotermales/hidrotermales en la bibliografía dónde se pueden encontrar nanopartículas de casi cualquier morfología: partículas esféricas [45, 46], nanohilos [47], nanocubos [48].

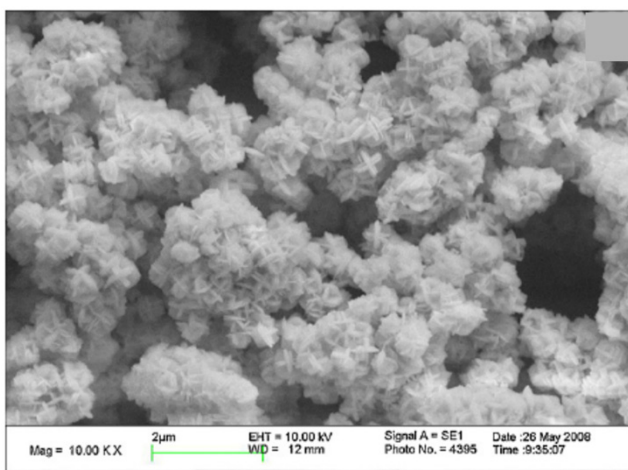


Figura 1.9 Estructuras secundarias por asociación de nanopartículas de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [50].

Las nanoestructuras producidas por métodos solvotermales presentan, de manera usual, estructuras secundarias producto de la asociación de partículas fundamentales más pequeñas [49, 50]. Estas asociaciones de partículas primarias pueden dar lugar a crecimientos jerárquicos de diversas microestructuras que pueden presentar propiedades interesantes, sobre todo en catálisis.

La búsqueda de materiales con elevada superficie específica para aplicaciones catalíticas, ha llevado a la obtención de nanoestructuras de morfologías complejas como las nanopartículas huecas. En la mayoría de los casos, estas nanopartículas se producen mediante métodos sintéticos que implican la utilización de plantillas en varios pasos sucesivos, pero en algunos casos se pueden obtener de manera directa por síntesis solvotermal [51, 52].

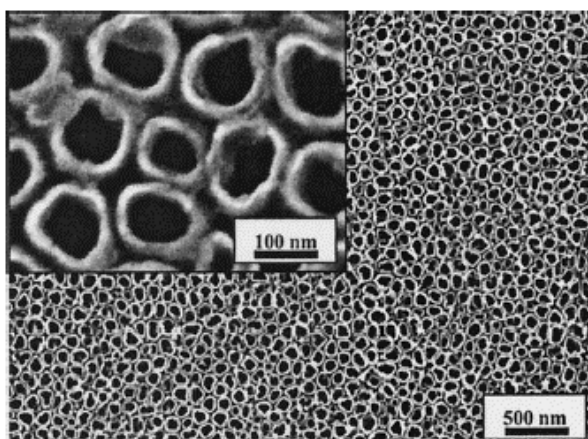


Figura 1.10 Nanotubos de BaTiO_3 crecidos directamente sobre un sustrato de titanio metálico anodizado mediante un método hidrotermal [53].

El método de síntesis hidrotermal y la instrumentación necesaria para llevarla a cabo es lo suficientemente adaptable como para poder utilizar directamente precursores sólidos [53]. Existe la posibilidad de introducir láminas de un sustrato metálico a partir de las cuales crezcan, unidos a ellas, nanoestructuras como nanohilos o nanotubos (figura 1.10). También es posible adaptar los reactores para poder utilizar una fuente de

microondas para elevar la temperatura de la disolución. Las principales ventajas de utilizar estas fuentes de energía térmica son la mayor uniformidad en la temperatura a lo largo de todo el volumen del reactor, el control que se puede ejercer sobre la temperatura al tratarse de dispositivos con menor inercia térmica y la reducción de los tiempos de reacción [54, 55]. Por último, el método solvotermal de nanosíntesis de óxidos complejos puede ser automatizado, escalado y se puede diseñar para trabajar en continuo. De esta manera, las síntesis diseñadas a escala de laboratorio pueden llegar a extrapolarse para producciones a gran escala [56, 57].

Como se discutirá en el capítulo III, los óxidos de manganeso birnesita se pueden transformar en nanohilos de la estructura túnel hollandita mediante un proceso hidrotermal. La alternativa a este proceso sería realizar un tratamiento térmico del intermedio birnesita y, gracias a la ruta hidrotermal, se consigue disminuir

significativamente la temperatura del proceso consiguiendo obtener un tamaño de partícula mucho menor.

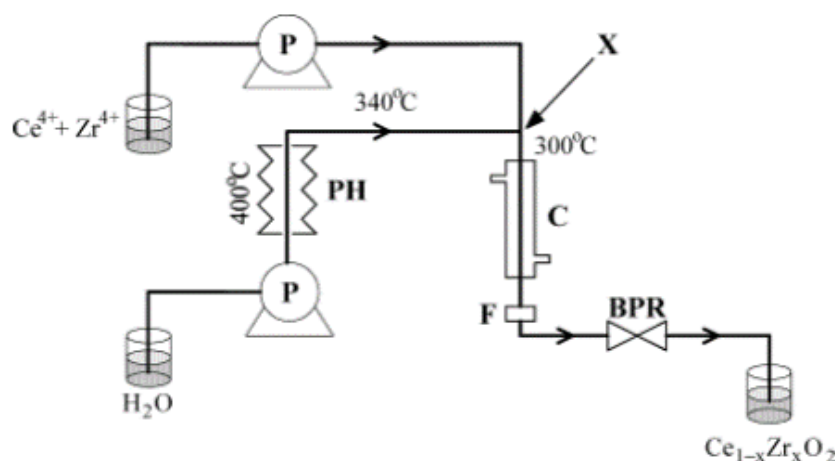


Figura 1.11 Reactor de régimen continuo para la producción de nanopartículas de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ mediante un método hidrotermal diseñado por Cabañas et al [57].

2.4 SÍNTESIS POR MICROEMULSIONES: UN MEDIO CONFINADO EN VÍA HÚMEDA

El concepto de microemulsión fue propuesto por primera vez por Hoar y Schulman en 1943 aplicado a una mezcla en determinadas proporciones de agua, aceite, un surfactante y un cosurfactante, que puede ser un alcohol o una amina, formando lo que aparentemente es una disolución homogénea [58]. La microemulsión se forma al quedar el agua encapsulada en pequeñas gotas en el interior de las esferas formadas por el surfactante y el cosurfactante, dando lugar a una mezcla ópticamente isotrópica, pero que no puede describirse formalmente como una disolución. La naturaleza anfifílica del surfactante, compuesto esencialmente por una cadena hidrocarbonada apolar y una cabeza polar, condiciona la orientación de las moléculas del mismo, de manera que las cabezas polares queden en contacto con la fase acuosa y las cadenas apolares en contacto con el aceite.

Existen multitud de surfactantes que pueden clasificarse según su naturaleza iónica, pudiendo ser aniónicos o catiónicos, o no iónicos. El surfactante catiónico más utilizado es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el surfactante aniónico más común es el bis(2-etilhexil)sulfocianato sódico (AOT) y la mayoría de los surfactantes no iónicos se basan en los polietileneteres como el pentaetilen glicol dodecileter (PEGDE) [59].

La formación de microemulsiones está condicionada principalmente por la relación agua/surfactante, pero la cantidad de fase orgánica y de cosurfactante también vincula el tipo de microemulsión obtenida. La relación de estos cuatro componentes se suele representar en diagramas de fase triangulares, en los que se pueden delimitar las distintas regiones de estabilidad de los diferentes tipos de microemulsiones para una concentración de cosurfactante fija (figura 1.12).

Para la obtención de nanopartículas, el tipo de microemulsión que resulta más útil en la mayoría de los casos es la compuesta por micelas inversas, en las que la fase acuosa queda encerrada en forma de nano o micro gotas en el seno de la fase orgánica y delimitadas por el surfactante. El pequeño tamaño de las micelas

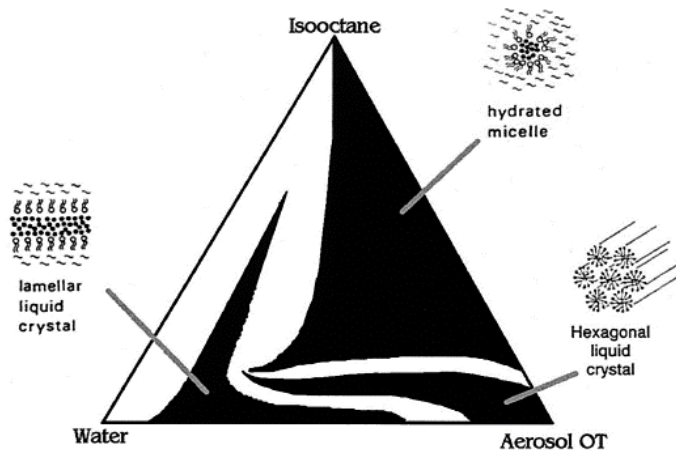


Figura 1.12 Diagrama de fases del sistema $H_2O-C_8H_{18}-AOT$ a $15\text{ }^{\circ}C$ extraído de [58].

inversas provoca que estén sujetas a un movimiento Browniano continuo en el seno de la fase orgánica, incluso a temperatura ambiente. Las colisiones entre micelas son frecuentes y con cierta probabilidad se forman dímeros de micelas. Aunque estos agregados poseen tiempos de vida media muy bajos, existe difusión de las distintas especies disueltas en las fases acuosas encerradas en ambas micelas [60]. Son estas “piscinas” de fase acuosa las que se utilizan como nano-reactores para obtener el óxido complejo deseado. La estrategia general del método consiste en encapsular los precursores en las micelas inversas, provocar su fusión para que los distintos reactivos entren en contacto y la reacción tenga lugar y, posteriormente, realizar un tratamiento térmico para que la fase buscada cristalice a partir de los intermedios de tamaño nanométrico. A través del control del tamaño y de la forma de las micelas inversas se dirige el tamaño y la morfología de las partículas resultantes. Además, el surfactante que forma la micela suele actuar como agente estabilizante de la superficie de las partículas, previniéndose la aglomeración de las mismas.

La principal desventaja de este método radica en la complejidad del sistema de micelas inversas, más aún, cuando la fase acuosa que contienen posee sales iónicas disueltas. Las constantes de equilibrio y la cinética de las reacciones varían sustancialmente al tener lugar en el interior de las micelas [61]. Los iones solvatados en la fase acuosa afectan a la estabilidad de las micelas inversas y a su

equilibrio de fases, produciendo entre otros efectos, cambios significativos en su radio. Otro factor a tener en cuenta es el contraión del surfactante utilizado ya que puede interactuar con los precursores encapsulados en el interior de las micelas inversas, provocando por ejemplo la precipitación de fases indeseadas.

La síntesis de óxidos complejos en micelas inversas consiste en la precipitación de un compuesto que contenga los distintos iones metálicos. Por lo tanto, una vez establecido el sistema de la microemulsión, la reacción se puede describir, básicamente, como una reacción de coprecipitación (ver sección 2.1 de este capítulo). En la mayoría de los casos, la estrategia de síntesis consiste en la

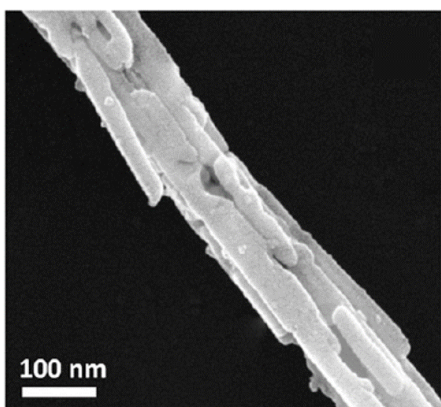


Figura 1.13 Nanohilos agregados jerárquicamente de composición $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.91}$ obtenidos en [63].

preparación de dos microemulsiones, una que contenga los precursores metálicos y otra que contenga el agente precipitante. La reacción de precipitación tendrá lugar una vez se mezclen estas dos preparaciones. Este método se ha aplicado ampliamente a la obtención de nanopartículas de ferritas sustituidas [62]. La obtención de nanopartículas esféricas es el resultado más común de este método de síntesis. Sin embargo, existen algunas excepciones, como la obtención de nanohilos [63].

Un aspecto positivo de este método de síntesis es la relativa facilidad con la que se pueden obtener estructuras *core-shell*. En la mayoría de los casos, basta con espaciar en el tiempo las adiciones de los precursores que darán lugar a la estructura del núcleo y de la corteza de las nanoestructuras [64]. Las estructuras *core-shell* no siempre se sintetizan para que formen parte del producto final. En ocasiones, puede ser interesante generar una capa protectora de sacrificio que impida que el núcleo de la

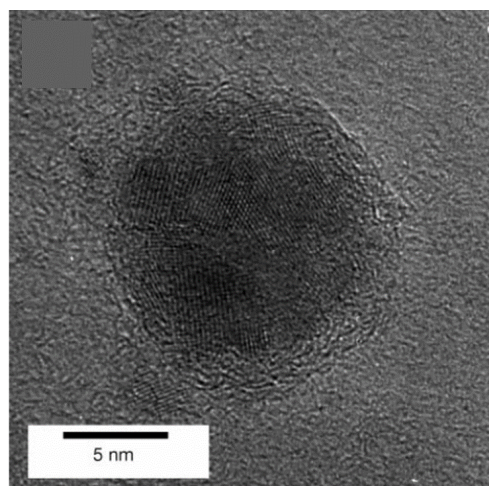


Figura 1.14 Nanopartícula *core-shell* BHA@CeO_2 obtenida en [64].

partícula crezca durante un tratamiento térmico que suele ser necesario aplicar para la obtención de la fase deseada. Por ejemplo, como se ha comentado anteriormente, y se discutirá en el capítulo IV, la dificultad de obtener nanopartículas de óxidos de titanio reducidos, radica en el tratamiento térmico a

elevadas temperaturas al que se tiene que someter al material para reducir el óxido de titanio. Este tratamiento térmico provoca el crecimiento de las partículas, que sólo podría evitarse si se confinan en una matriz o corteza que lo impida. Esta es la estrategia utilizada por Ohkoshi *et al* para la producción de nanopartículas de Ti_3O_5 [65].

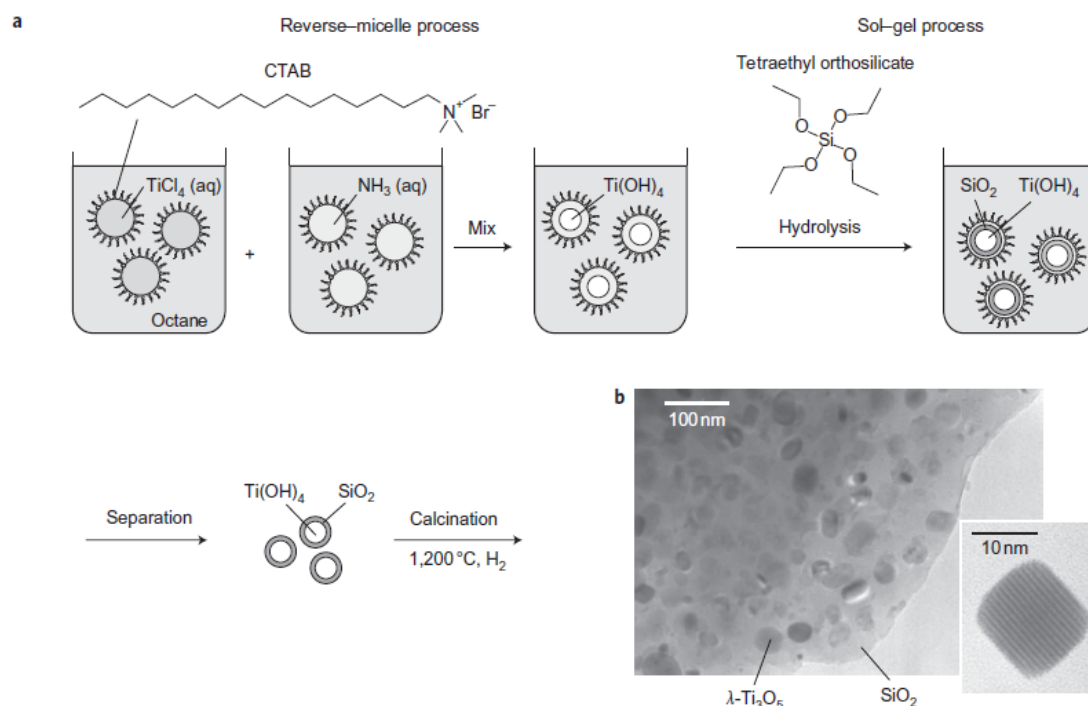


Figura 1.15 a) Esquema de la síntesis propuesta en [65] para la obtención de nanopartículas de Ti_3O_5 por un método de microemulsiones. B) Imagen TEM dónde se observan las partículas del óxido complejo buscado en el interior de la matriz de SiO_2 .

Este método podría ser una alternativa al ya comentado proceso sol-gel para la obtención de óxidos de titanio reducidos. Quizá mediante el control de la temperatura podrían estabilizarse distintos términos de la serie homóloga de las fases de Magnèli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, y se podrían incorporar dopantes mediante la inclusión de las sales precursoras de los mismos en el sistema de micelas inversas. Sin embargo, estudios previos [66] ponen de manifiesto que la elevada concentración de iones desestabilizaba el sistema de micelas inversas. Ante la gran complejidad de esta ruta sintética, se decidió optar por la síntesis sol-gel desarrollada en el capítulo IV de este trabajo.

2.5 SÍNTESIS EN PLANTILLAS RÍGIDAS: EL MÉTODO SOL-GEL ADAPTADO A LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS COMPLEJAS

La síntesis de óxidos complejos utilizando plantillas rígidas ha experimentado un gran auge en los últimos años. Con el desarrollo de nuevos materiales nano y mesoporosos, se han ido incorporando novedosas plantillas con gran variedad de características, que hacen que esta estrategia de síntesis se pueda aplicar a gran número de compuestos con prometedores resultados. Este método de síntesis es, en realidad, una combinación de todos los descritos hasta ahora aplicados a la utilización de una plantilla rígida. En muchos de los ejemplos recogidos en la bibliografía, esta plantilla está constituida por un sólido poroso con capacidad de encapsular y confinar los precursores de la fase buscada en el interior sus poros. De esta manera, se evita que las partículas que se formen en su interior crezcan, se aglutinen o se aglomeren. Al diseñar la plantilla para que el tamaño y la morfología de los poros tengan las características deseadas, las partículas copiarán estos aspectos como si de un nanomolde se tratara [67]. También es posible utilizar estas plantillas para grabar la morfología interna de un material. De esta forma, se pueden obtener materiales mesoporosos o nanoestructuras huecas de forma sencilla haciendo cristalizar el material en la superficie externa de la plantilla. Una tercera opción, muy utilizada en la síntesis de nanohilos y nanotubos de óxidos complejos, consiste en utilizar las plantillas como si fueran moldes de extrusión de un material polimérico. En este caso, los precursores se depositan en la plantilla, en forma de rejilla, para crecer la nanoestructura 1D a

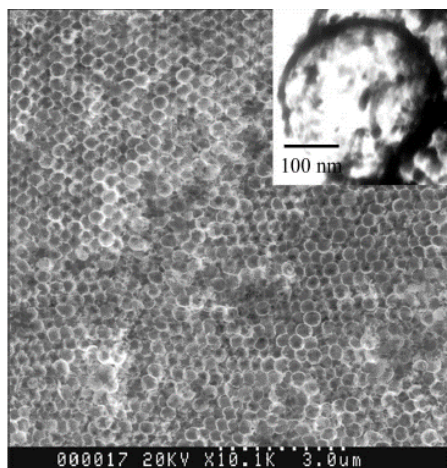


Figura 1.16 Producto de la síntesis descrita en [71]. Partículas esféricas huecas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ de 300 nm de diámetro y 10 nm de espesor de corteza.

lo largo de una dirección manteniendo el tamaño y forma del poro [68].

La síntesis de nanopartículas por encapsulación de los precursores en el interior de las cavidades de una plantilla, presenta la ventaja principal de producir nanopartículas de tamaño muy reducido [69, 70].

Este método de síntesis permite obtener una gran variedad de partículas huecas con morfologías muy variadas. Los ejemplos más abundantes son las rutas sintéticas que conducen a nanoesferas huecas [72] (figura 1.16). La complejidad de las estructuras que se

puede llegar a obtener mediante este método no se puede alcanzar con ninguna otra estrategia de síntesis. Un ejemplo a destacar es la obtención de nanoesferas

huecas de triple corteza en perovskitas de manganeso magnetorresistentes [73, 74] (figura 1.17). Cambiando la plantilla inicial, este método puede conducir a otras morfologías, como nanocubos huecos de corteza múltiple [75], o nanocajas de dos cortezas [76].

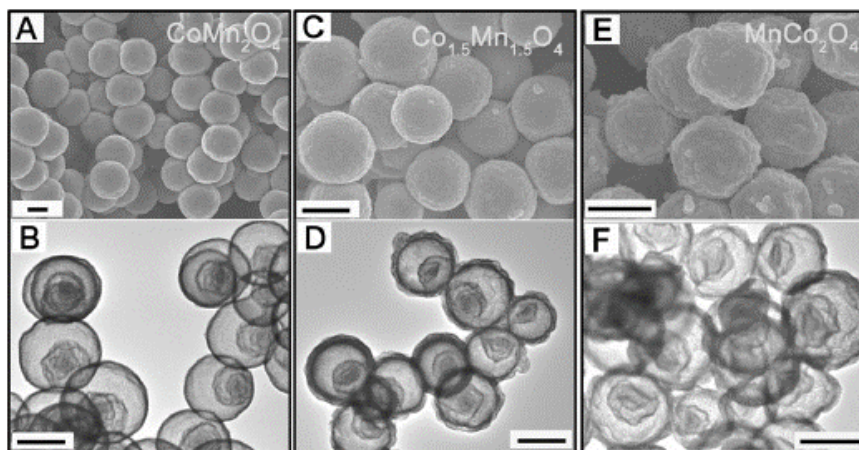


Figura 1.17 A, C y D) Imágenes SEM; B, D y F) imágenes TEM de nanoesferas huecas de tres cortezas de composición: A y B) CoMn_2O_4 , C y D) $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, y E y F) MnCo_2O_4 . Las escalas son de 500 nm [73].

En algunos casos, como el de las nanopartículas de catalizadores soportadas sobre sustratos mesoporosos, la misma plantilla que se utiliza para la producción de las nanoestructuras, puede tener efectos positivos sobre el material final. Existen muchos compuestos con estructura perovskita que presentan actividades catalíticas reseñables. Sin embargo, los métodos de síntesis utilizados comúnmente para obtener estas fases producen materiales con baja superficie específica. En estas situaciones, el sustrato se diseña de tal manera que se maximice la superficie específica y se utilizan los mesoporos como nanoreactores para la producción de estas fases en forma de nanopartículas soportadas [77]. La estrategia general para producir este tipo de catalizadores soportados consiste

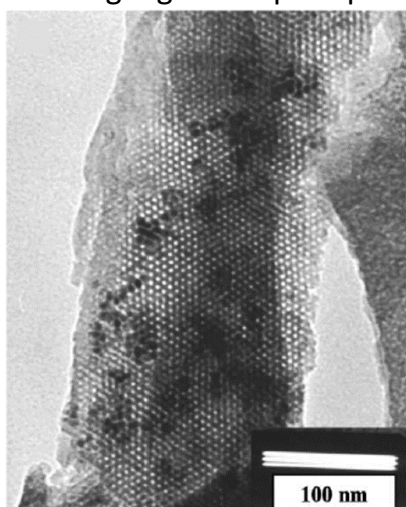


Figura 1.18 Nanopartículas de LaCoO_3 crecidas en el interior de sílica mesoporosa [80].

en sumergir el sustrato mesoporoso en una disolución preparada previamente a base de los nitratos de los metales que formarán el óxido objetivo y ácido cítrico [78-81].

Otra forma de aumentar la superficie específica de los óxidos complejos consiste en sintetizarlos de manera que presenten una microestructura mesoporosa. La manera más usual de producir estructuras mesoporosas reside en la utilización de microemulsiones como plantilla para que el material polimerice sobre ellas, de forma que al eliminar el surfactante, los macro o mesoporos de

la estructura queden accesibles. Como se comentó en la sección 2.2, la mayoría de los cationes metálicos que dan lugar a los óxidos complejos no pueden sufrir este tipo de reacciones de condensación. Por lo tanto, se ha de buscar otra estrategia para producir óxidos complejos mesoporosos. Una posible solución es la utilización de plantillas rígidas para gravar los canales y los poros. La forma de proceder es muy similar a la descrita anteriormente para la obtención de nanopartículas soportadas en matrices mesoporosas. La diferencia principal radica en que ahora se cubre por completo la plantilla que luego se elimina mediante un proceso de digestión, para dejar el óxido complejo aislado. En la mayoría de los casos se utilizan plantillas de sílice o alúmina mesoporosa [82], aunque también abundan ejemplos en los que se utilizan otras plantillas como las de polimetil metacrilato (PMMA) [83, 84] (figura 1.22).

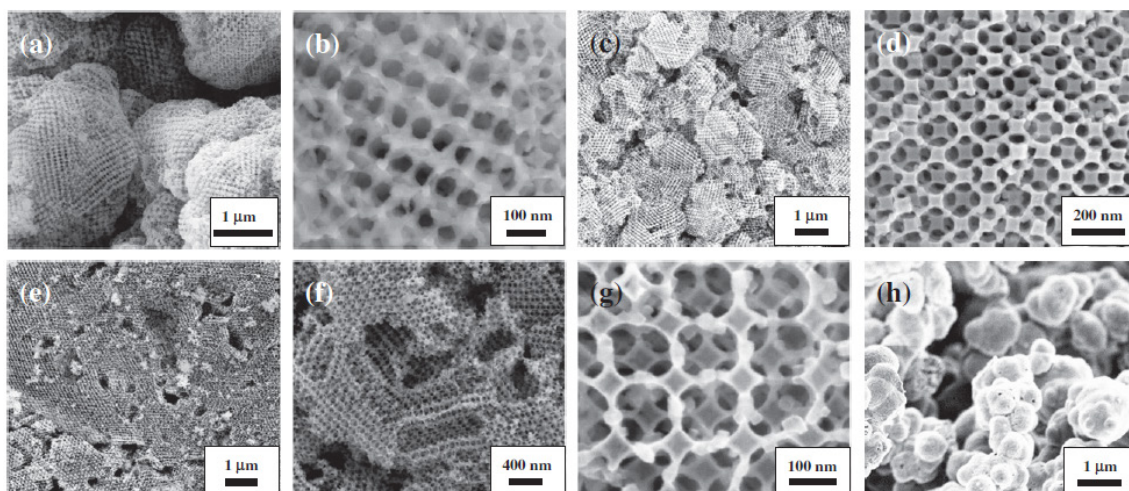


Figura 1.19 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ mesoporosa obtenida utilizando plantillas de PMMA obtenidas con distintos surfactantes: (a y b) F127, (c y d) Polietilenglicol, (e) Polietilenglicol y etanol, (f y g) lisina, y (h) fase masiva [83].

Por último, la estrategia más común de obtener estructuras 1D, nanohilos o nanotubos, se dirige a la utilización de una plantilla en forma de lámina delgada con un entramado de agujeros [67]. Estas plantillas, como en los casos anteriores, están generalmente compuestas por sílice o alúmina porosa, siendo esta segunda la más común. Estas láminas de alúmina porosa presentan distribuciones ordenadas de poros, obtenidas por oxidación anódica por acción de ácidos como el sulfúrico, oxálico o fosfórico. El diámetro de los poros de estas plantillas suele variar desde los 10 nm a las 100 μm y pueden ordenarse de forma hexagonal con densidades de hasta 10^{11} poros cm^{-2} . La ventaja de utilizar estas plantillas radica en su rigidez y su estabilidad a altas temperaturas. Esto permite obtener nanohilos o nanotubos de mayor superficie específica y que estos crezcan en la misma dirección de forma ordenada. Se pueden crear así láminas delgadas de nanoestructuras 1D, cuyo crecimiento y aglomeración están controladas por la

matriz. Las principales desventajas del método son la dificultad de eliminar la plantilla si se necesita obtener nanohilos libres y que los nanohilos o nanotubos obtenidos tienden a ser policristalinos debido la nucleación heterogénea de los precursores que se produce en las paredes de la plantilla [85, 86].

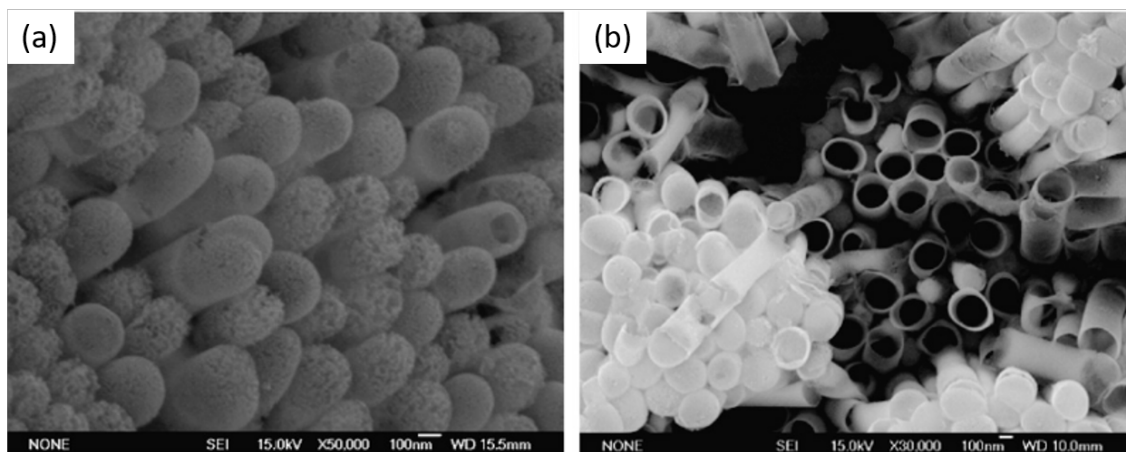


Figura 1.20 Imágenes SEM de nanotubos de composición $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) cerrados en un extremo o (b) sin cerrar producidos variando el tratamiento térmico aplicado en su síntesis [85].

La principal desventaja en la aplicación de este método es que, en la mayoría de los casos, la plantilla debe sintetizarse *ad hoc* para cada síntesis. Por esta razón, antes de poder comenzar a producir las fases objetivo, se ha de optimizar el método para la obtención de las plantillas. Esta inversión de tiempo habría impedido alcanzar otra serie de objetivos que consideramos más relevantes. Además, en comparación con los métodos elegidos para la obtención de nanoestructuras de los tres sistemas estudiados en este trabajo, el método de síntesis en plantillas rígidas no parece que fuera a aportar demasiados beneficios. En el caso de las fases laminares de cobaltitas de sodio u óxidos de manganeso birnesita, no se ha encontrado ningún trabajo en el que se utilicen estos métodos. El sistema en el que se podría llegar a aplicar sería en los óxidos de titanio reducidos. Sin embargo, las altas temperaturas necesarias para la reducción, degradarían el material de la plantilla perdiéndose cualquier beneficio.

2.6 SÍNTESIS EN SALES FUNDIDAS: EL MÉTODO CERÁMICO DE LA NANOESCALA

La síntesis en sales fundidas de óxidos complejos es una modificación del método cerámico en la que intervienen una sal de bajo punto de fusión, el fundente, y los reactivos de partida. Estos reactivos se mezclan y se calientan por encima del punto de fusión del fundente que actúa como disolvente de los precursores metálicos [87]. El medio líquido y viscoso permite la suficiente movilidad de los precursores en el seno de la sal fundida, manteniendo, en la mayoría de los casos, un tamaño de partícula reducido y permitiendo el control morfológico de los productos. En comparación con el método cerámico, la síntesis en sales fundidas

permite obtener muestras nanoestructuradas, monofásicas o con una baja concentración de fases secundarias, a bajas temperaturas y en tiempos cortos de reacción. Existe gran cantidad de fundentes utilizados en estos métodos de síntesis: sales iónicas simples, como haluros metálicos, sales oxoaniónicas y sales que contienen aniones o cationes orgánicos como las sales de amonio o fosfonio. En algunos casos, se utilizan mezclas eutécticas de sales para conseguir la temperatura de fusión idónea para la síntesis.

El primer paso en la síntesis en sales fundidas consiste en preparar una mezcla homogénea de los reactivos de partida y el o los fundentes. Esto se suele llevar a cabo por molienda manual o utilizando un molino de bolas. En el caso de mezclas eutécticas de fundentes, puede ser necesario una homogeneización previa de esta muestra y someterla a procesos sucesivos de fusión para obtener la composición exacta [88]. A continuación, la mezcla de los fundentes y los reactivos se calienta por encima de la temperatura de fusión del fundente, generándose un medio líquido homogéneo. En este punto, las moléculas de los reactivos se dispersan, disocian y reaccionan para dar lugar a la fase objetivo. Una vez concluida la reacción, se enfría la mezcla y se eliminan las sales del fundente lavando con agua.

En la síntesis en sales fundidas se diferencian dos mecanismos de reacción: aquel en el que todos los reactivos son solubles en el fundente o cuando existe algún reactivo insoluble. En el primero, la formación de las partículas del óxido complejo tiene lugar en dos etapas. En la primera, los reactivos se disuelven en el seno de la sal fundida reaccionando entre sí y formando el producto que, por encima de una concentración crítica, precipita. A continuación, tiene lugar una maduración tipo Ostwald en la que partículas más pequeñas se redisuelven y los iones recrystalizan en la superficie de otras partículas aumentando su tamaño. En el segundo mecanismo, los reactivos más solubles se disocian y difunden en la superficie de las partículas del reactivo menos soluble. Estas partículas insolubles actúan de semilla para el crecimiento de las nanopartículas del óxido mientras sufren reacciones químicas líquido-sólido.

Los parámetros más importantes en este método de síntesis vienen determinados por las características físico-químicas del sistema reactivos-fundente. La selección del fundente es crítica para conseguir la estequiometría deseada en el óxido final y controlar el tamaño y forma de las nanopartículas. Existen tres requerimientos básicos para la selección del fundente o mezcla eutéctica de fundentes [89]:

1. El punto de fusión del fundente debe ser lo más bajo posible y apropiado para la obtención de la fase deseada.
2. Debe tener una solubilidad adecuada en el disolvente que se elija, normalmente agua, para la eliminación posterior de la sal.
3. Debe ser física y químicamente estable en las condiciones de reacción para evitar reacciones indeseadas con los reactivos o el producto que puedan conducir a la obtención de fases secundarias.

Los reactivos utilizados se deben elegir en función del mecanismo a través del cual se desee que la reacción tenga lugar. En el caso de mecanismos en los que un reactivo no sea soluble en el fundente, el tamaño de partícula de este reactivo debe ser lo más pequeño posible para poder obtener productos nanoestructurados.

El tamaño de partícula se controla, además de eligiendo el fundente y los reactivos de manera apropiada, mediante el perfil de temperatura durante el proceso de calentamiento y enfriamiento de la mezcla. En la mayoría de los casos, el enfriamiento se realiza por *quenching* o enfriamiento rápido, obteniéndose intervalos de tamaño de partícula muy estrechos. Una de las principales desventajas del método es que el control morfológico de las partículas es limitado, aunque existen varios artículos recientes que han introducido mejoras en este aspecto [90].

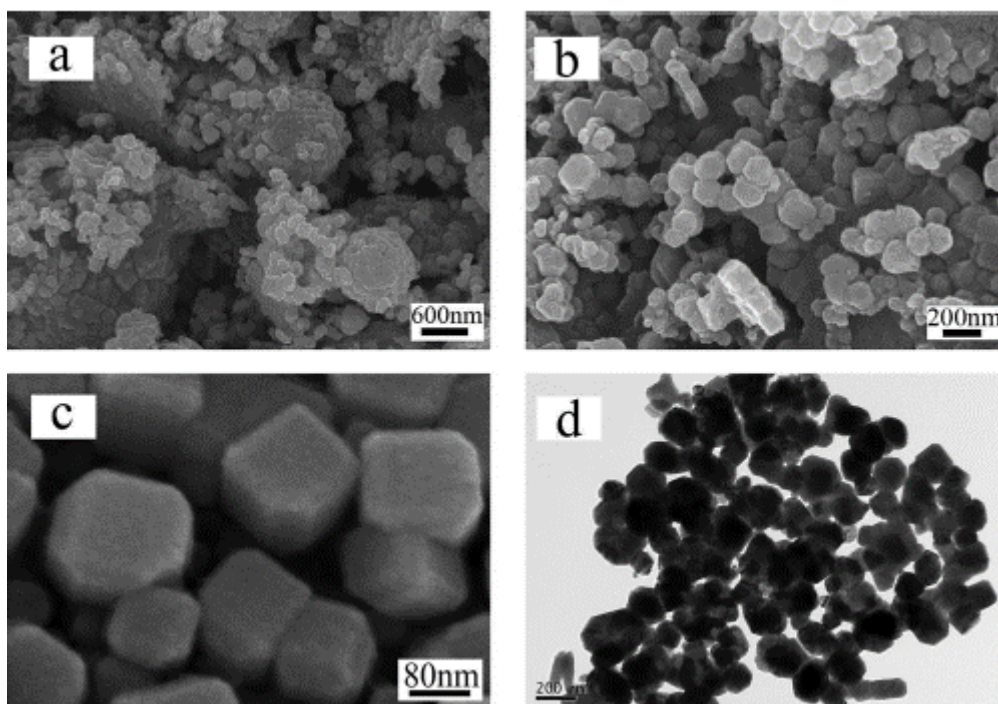


Figura 1.21 Nanopartículas de LaMnO_3 obtenidas por el mismo método variando el tiempo del tratamiento térmico de (a y b) $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h a (c y d) 6 h. Gracias a esto, se introducen variaciones en la morfología de las partículas obtenidas [90].

En general, la geometría de la simetría interna de la fase se mantiene a nivel microestructural dando lugar a morfologías cúbicas en sistemas tetragonales, ortorrómbicos y cúbicos [91, 92] (figura 1.22), aunque existen algunas excepciones como la publicada por Tian *et al* [93].

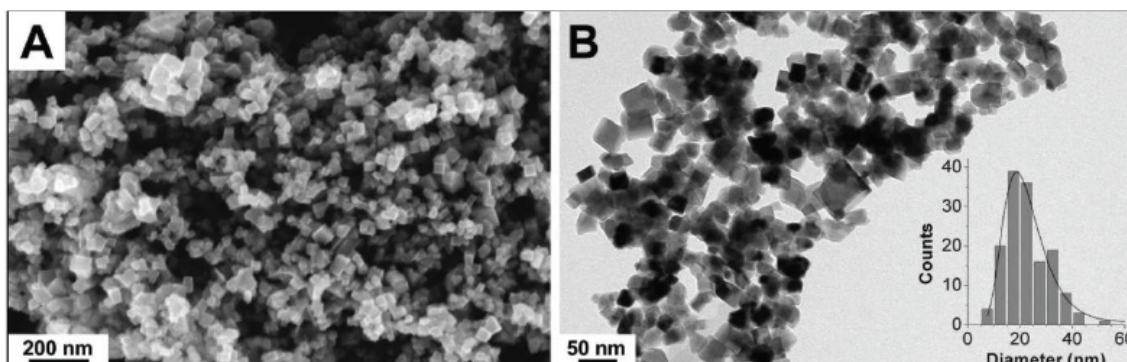


Figura 1.22 Micrografías A) SEM y B) TEM de las nanopartículas de $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ obtenidas por el método de sales fundidas [91], en la imagen B) se recoge un gráfico con la distribución de tamaños de la muestra.

Este método de síntesis no se tuvo en consideración para la obtención de las cobaltitas laminares, ni en el caso de los óxidos de manganeso birnesita u hollandita debido a que, en contra de la norma general, al aplicarse a estos casos parecen obtenerse monocristales masivos en ambos casos [94, 95]. En lo que respecta a los óxidos de titanio reducidos, la aplicación de este método quizá conduciría a la obtención de nanopartículas de tamaño reducido de TiO_2 . Sin embargo, al no proporcionar un medio confinado rígido, en la subsiguiente reducción de estas partículas para obtener las fases deseadas se perdería la nanoestructuración de las muestras.

3 OBJETIVOS

El objetivo principal de la tesis es el desarrollo de métodos de síntesis de nanoóxidos funcionales aplicados a tres sistemas diferentes. De acuerdo con la amplia información bibliográfica sobre los diferentes métodos sintéticos utilizados hasta la fecha para la obtención de nanoóxidos funcionales de metales de transición, se pueden establecer algunas pautas aproximadas a la hora de elegir una estrategia adecuada, en función de la morfología o de la complejidad del tipo estructural que se desea obtener. Además de estos factores, las estrategias de síntesis desarrolladas en esta tesis deben intentar cumplir con los requisitos descritos anteriormente, es decir: rutas sintéticas que transcurran mediante procesos de una sola etapa, en vía húmeda, que permitan la incorporación de dopantes en las fases obtenidas y, en el caso de los sistemas laminares investigados, obtener el material en forma de partículas lo más delgadas posibles.

Los tres sistemas de óxidos complejos estudiados en los siguientes capítulos, están constituidos principalmente por tres metales de transición distintos: Co, Mn y Ti. Óxidos de todos estos metales integran, actualmente, una gran cantidad de dispositivos funcionales. Por ejemplo, los óxidos de cobalto son la base de las baterías de ion litio, los compuestos de manganeso son imprescindibles en las cabezas lectoras de los discos duros de los ordenadores y los óxidos de titanio soportan muchos de los catalizadores utilizados en la actualidad. Entre las decenas de compuestos que incluyen alguno de estos tres metales de transición se han elegido tres sistemas:

1. Cobaltitas laminares de sodio, Na_xCoO_2 : Se han investigado extensamente debido a sus propiedades electroquímicas, termoelectricas, superconductoras y catalíticas. Además de la escasa información bibliográfica sobre estos óxidos con tamaño de partícula reducido, que hace interesante la búsqueda de nuevas rutas de síntesis que conduzcan a la estabilización de nanoóxidos en esta familia de compuestos, la obtención de este sistema 2D en forma de partículas de unas pocas láminas de espesor puede ser de sumo interés desde el punto de vista fundamental.
2. Óxidos de manganeso laminares de estructura birnesita (KMnO_2) y estructura túnel hollandita ($\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$): La obtención de nanopartículas de la estructura laminar birnesita podría introducir mejoras a la hora de transformarlas en la estructura túnel hollandita, y así poder explotar las propiedades catalíticas de esta última.
3. Óxidos de titanio reducidos, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$: Estos compuestos con propiedades conductoras, magnéticas y catalíticas han sido muy raramente producidos

en forma de nanopartículas debido a la complejidad de ordenar su estructura en partículas de reducido tamaño.

Los métodos de síntesis elegidos para la obtención de las distintas fases son: coprecipitación para las nanoplaquetas ultradelgadas de cobaltitas laminares de sodio en el capítulo II, coprecipitación y síntesis hidrotermal para la obtención de birnesitas y hollanditas, respectivamente, en el capítulo III, y sol-gel para la obtención de nanopartículas de óxidos de titanio reducidos del capítulo IV.

Cada una de las estrategias de síntesis descritas posee una serie de ventajas e inconvenientes que motivan la elección de una de ellas para la obtención de un producto concreto:

1. En el caso de la síntesis por coprecipitación, la principal ventaja es la posibilidad de utilizar agua como disolvente y las bajas temperaturas a las que se realiza la síntesis. Estos factores convierten a este método de síntesis en un procedimiento barato y adaptable a las regulaciones ambientales que se han convertido últimamente en un factor clave en el diseño de toda estrategia de síntesis. La desventaja principal de este procedimiento radica en que únicamente se puede obtener de manera directa un número reducido de estructuras de óxidos complejos. En la mayoría de los casos se hace necesario un tratamiento térmico posterior con el consiguiente aumento del tamaño de partícula y de la aglomeración del producto. Sin embargo, este tratamiento térmico no es necesario para la obtención de las dos fases en el que se utiliza. Por lo tanto, el único problema que presentan las muestras es la elevada aglomeración de las partículas. De todas formas, las aplicaciones para las que se han proyectado estos productos, como material termoeléctrico en el caso de las cobaltitas laminares, y como intermedio sólido para la obtención de óxidos de manganeso con estructura hollandita en el caso de las birnesitas, la agregación de las partículas no representa un problema insalvable.
2. La síntesis solvotermal es una de las estrategias de síntesis más versátil de las desarrolladas hasta la fecha. El ingente número de fases, composiciones y morfologías de los materiales obtenidos mediante este método, da una idea de la gran adaptabilidad del método. Es una ruta de nanosíntesis capaz de obtener nanopartículas sobre las cuales se puede ejercer un control del tamaño y morfología de las partículas mediante procedimientos relativamente sencillos. Además, existen ejemplos de síntesis solvotermal para casi todas las fases de óxidos complejos conocidos y la producción de los mismos es, en general, reproducible a gran escala, por lo que su posible uso tecnológico se facilita enormemente. La principal desventaja suele ser la unión de partículas primarias para

conformar agregados estables. Pero incluso este problema puede convertirse en un aspecto favorable en algunas ocasiones. Este método es el elegido para realizar la transformación de los óxidos de manganeso birnesita en la correspondiente estructura túnel hollandita. Gracias a esta ruta sintética se pueden obtener nanohilos hollandita de reducido diámetro de manera reproducible y escalable, lo que permitirá obtener las cantidades de muestra necesarias para realizar la caracterización catalítica para la que se han proyectado las muestras de este sistema.

3. Para la síntesis de términos de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} de los óxidos de titanio reducidos, se eligió un método sol-gel. Gracias a este procedimiento y a la utilización del polímero que da lugar al gel, se combinan simultáneamente dos requisitos fundamentales para la obtención de estas fases con un tamaño de partícula reducido. Por un lado, el gel proporciona el medio confinado necesario para que las partículas formadas en su seno no crezcan durante el tratamiento térmico a las altas temperaturas que requiere el sistema. Al mismo tiempo, la descomposición del polímero en ausencia de oxígeno, provoca la reducción de la fase intermedia produciendo el término de la familia de las fases de Magnèli buscado. Como se verá en el capítulo correspondiente, esta misma matriz imprescindible para la obtención del producto, acarreará otra serie de inconvenientes.

4 OBJECTIVES

The main objective of this thesis is the development of nanosynthesis methods for functional complex oxides of three different systems. These three systems are mainly constituted by three different transition metals: Co, Mn, and Ti. Oxides of these metals are nowadays integrated in many functional devices. For example, cobalt oxides are the main component of any commercial lithium ion battery, almost all hard drive read-and-write heads are made of manganese oxides, and titanium oxides are widely used as catalyst supports. Among the large number of compounds which include one of these metals in their structures, we have chosen three systems:

1. **Sodium laminar cobaltites, Na_xCoO_2 :** These oxides have been intensively studied over the last decades because of their electrochemical, thermoelectrical, superconducting, and catalytic properties. Besides the limited number of studies focused on the nano-synthesis of this system, which is practically unexplored, the production of ultrafine particles of this 2D material would be interesting under a fundamental point of view.
2. **Laminar manganese oxides (birnessite), KMnO_2 , and tunnel manganese oxides (hollandite), $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$:** The production of hollandite nanowires using small size birnessite nanoparticles, could improve their catalytic performance making possible the substitution of the expensive noble metals or rare earth catalysts, by cheaper manganese oxides based devices.
3. **Reduced titanium oxides, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$:** The homologous series, also called Magnèli phases, present electric, magnetic and catalytic properties. Their complex structure and the hard conditions required for their synthesis have made traditionally difficult their synthesis at the nanoscale.

As has been discussed in this first chapter, selecting the appropriate synthesis strategy is conditioned by the complexity of the final phase structure, as well as the desired particle size and morphology. Besides these general factors, the synthesis procedures developed in this work must try to fulfil the requirements outlined before:

1. **One-pot synthesis strategies:** Every method should be designed as simpler as possible, in order to get the final product in a one-stage synthesis route. If any of the nano-systems developed during this thesis could be of technological use, a one-pot procedure would make its production significantly cheaper and scalable.

2. **Easy-doping methods:** As has been discussed before, doping with different transition metals is an easy way of changing the properties of the parent compound. The characteristics of the three systems will be tuned by compositional substitutions, so the synthesis methods must be easily modifiable for the incorporation of other elements in the original structures.
3. **Aqueous routes:** Following, again, economical porpoises, all synthetic pathways will be performed in an aqueous media. Moreover, if any of these routes is finally adapted to a large scale production this would reduce the environmental impact of the process.
4. **Delamination of 2D systems:** Two of the studied phases could be considered as 2D materials, the lamellar cobaltites and the manganese oxides with birnessite structure. There are numerous strategies for getting lamellar compounds as monolayers or, at least, as particles made by a few number of layers. Nevertheless, electrostatically bonded 2D materials do not easily undergo mechanical exfoliation, and delamination can only be attempted through tedious and time-consuming intercalation processes. The synthesis methods of these two systems pursue direct production of ultra-thin particles, close to monolayers, in order to be able to explore their properties.

The synthesis strategies that have been chosen for the production of nanostructures of each system are: co-precipitation for the sodium laminar cobaltites ultrathin nanoparticles (chapter II), co-precipitation and hydrothermal synthesis for birnessites ultrafine nanoparticles and hollandites nanowires, respectively (chapter III), and sol-gel reduced titanium oxides nanoparticles (chapter IV). Each nanosynthesis method possesses some advantages and drawbacks that has motivated their election. First of all, aqueous room-temperature co-precipitation will allow the synthesis of small-size cobaltites and birnessites nanoparticles. These two structures will not need any further thermal treatment, so the initial particle size will be kept. The main disadvantage of the co-precipitation method would be the aggregation of the nanoparticles in each sample. Nevertheless, the functionalities projected for both systems, as thermoelectric material in the case of laminar cobaltites and as solid precursor for the synthesis of hollandite nanowires in the case of birnessites, could overcome this principal problem. Aggregation will not be an issue for the birnessite-hollandite transformation, and the layered cobaltites will be pressed in pellets for thermoelectrical characterization.

Conversion of laminar birnessite nanoparticles into tunnel-structure hollandite nanowires will be performed through a hydrothermal treatment. This versatile and robust method has been intensively used for the production of many complex oxides nanostructures. This procedure can be easily scaled up to output the high amounts of material that would require its industrial production. Its main drawback would be the aggregation of primary particles into secondary structures produced by the association of nanowires. But even this, could be positive for catalytic porpoises because the porous secondary aggregates could improve their functional performance.

The last system, the reduced titanium oxides, will be synthesized by a polymer mediated sol-gel method. As said before, production of any term of the titanium Magnèli phases requires high temperatures and hard reductive conditions. The polymer will encapsulate the metal precursors and it plays two different roles during the thermal treatment. It firstly prevents particle growth and, in addition, the polymer calcination in absence of oxygen, will promote the particles reduction by a carbothermal mechanism. As will discussed, this method yields a Ti_nO_{2n-1} -C nanocomposite, the digestion of the carbon matrix which covers the reduced titanium oxide nanoparticles will be the main disadvantage of the procedure.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. P. Edwards and J. M. Thomas. *Angewandte Chemie*. **2007** (46) 5480-5486.
- [2] D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Physical Review B*. **1996** (53) 16338.
- [3] A. Patil, A. Azor Lafarga, M. Chebrot, D. A. Lamprou, A. Urquhart, and D. Douromis. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. **2012** (8) 550-557.
- [4] H. Li, Y. Li, J. Jiao, and H.-M. Hu. *Nature Nanotechnology*. **2011** (6) 645-650.
- [5] E. A. Meulenkamp. *Journal of Physical Chemistry B*. **1998** (102) 5566-5572.
- [6] A.F Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press. **1978** (Oxford) 493-533.
- [7] S-W. Cheong and M. Mostovoy. *Nature Materials*. **2007** (6) 13-20.
- [8] D. Portehault, S. Cassaignon, N. Nassif, E. Baudrin, and J.P. Jolivet. *Angewandte Chemie*. **2008** (47) 6441-6444.
- [9] R.Zhang, N. Luo, W. Yang, N. Liu, and B. Chen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2013** (371) 86-93.
- [10] J. Polte. *CrystEngComm*. **2015** (17) 6809-6830.
- [11] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, and C.J. O'Connor. *Chemical Reviews*. **2004** (104) 3893-3946.
- [12] Y. Tan, X. Dai, Y. Li, D. Zhu. *Journal of Materials Chemistry*. **2003** (13) 1069.
- [13] A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, W.A. Macedo. *Journal of Applied Physics*. **2000** (87) 4352.
- [14] Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, and Z. J. Zhang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **1999** (194) 1.
- [15] J. F. Wang, C. B. Ponton, and I. R. Harris. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2002** (242-245) 1464.
- [16] L. Kongzhai, W. Hua, W. Yonggang, L. Mingchun. *Journal of Rare Earths*. **2008** (26) 245.
- [17] J. Zhanga, X. Wenga, Z. Wua, Y. Liua, H. Wang. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2012** (126) 231-238.
- [18] Y. Gu, G.-Z. Li, G. Meng, and D. Peng. *Materials Research Bulletin*. **2000** (35) 297.
- [19] Y. Du, J. Fang, M. Zhang, J. Hong, Z. Yin, Q. Zhang. *Materials Letters*. **2002** (57) 802-806.
- [20] C.N. Chinnasany, B. Jeyadevan, and O. Perales-Pérez. *IEEE Transactions on Magnetics*. **2002** (38) 2640-2642.
- [21] J. Li, D. Dai, B. Zhao, Y. Lin, and C. Liu. *Journal of Nanoparticles Research*. **2002** (4) 261-264.
- [22] K. T. Wu, P. C. Kuo, Y. D. Yao, and E. H. Tsai. *IEEE Transactions on Magnetics*. **2001** (37) 2651-2653.
- [23] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, and J.-P. Jolivet. *Crystal Growth & Design*. **2010** (10) 2168-2173.
- [24] X. Petrissans, A. Betard, D. Giaume, P. Barboux, B. Dunn, L. Sicard and J.-Y. Piquemal. *Electrochimica Acta*. **2012** (66) 306-312.

- [25] H. Chen, X. Qiu, W. Zhu, and P. Hagenmuller. *Electrochemistry Communications*. **2002** (4) 488-491.
- [26] S. O'Brien, L. Brus, and C. B. Murray. *Journal of American Chemical Society*. **2011** (123) 12085-12086.
- [27] D. Caruntu, Y. Remond, N.H. Chou, M.-J. Jun, G. Caruntu, J. He, G. Goloverda, C. O'Connor, and V. Kolesnichenko. *Inorganic Chemistry*. **2002** (41) 6137-6146.
- [28] M. S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, and V. Briois. *Journal of Physical Chemistry B*. **2002** (107) 568-574.
- [29] Pechini, M. P. U.S. Patent 3, 330, 697, July 11, **1967**.
- [30] P. A. Lessing. *Ceramic Bulletin*. **1989** (68) 1002.
- [31] M. Popa, M. Kakihana. *Solid State Ionics*. **2002** (151) 251-257.
- [32] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, and N. E. Walsöe de Reca. *Journal of the European Society*. **1998** (18) 1217-1221.
- [33] C. Zhu, A. Nobuta, I. Nakatsugawa, and T. Akiyama. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2013** (38) 13238-13248.
- [34] D. J. Anderton and F. R. Sale. *Powder Metallurgy*. **1979** (22) 14-21.
- [35] A. Kahoul, P. Nkeng, A. Hammouche, F. Naamoune, and G. Poillerat. *Journal of Solid State Chemistry*. **2001** (161) 379-384.
- [36] J. Zhang, J. Ning, X. Liu, Y. Pan, and L. Huang. *Materials Research Bulletin*. **2003** (38) 1249-1256.
- [37] Q. Li, S. Wang, Y. Yuan, H. Gao, and X. Xiang. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2017** (online).
- [38] Y. Xu, Y. He, and L. Wang. *Journal of Materials Research*. **2001** (16) 1195.
- [39] C.-H. Lu, Y. Lin, H.-C. Wang. *Journal of Materials Science Letters*. **2003** (22) 615-618.
- [40] Y. Wang, Y. Xiong, J. Wang, X. Zhang. *Catalysis Communications*. **2017** (90) 14-18.
- [41] M. Sivakumar, M. Sakthivel, S.-M. Chen, P. Veerakumar, and S.-B. Liu. *ChemElectroChem*. **2017** (4) 1-7.
- [42] G. Hasegawa, T. Sato, K. Kanamori, K. Nakano, T. Yajima, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, and K. Nakanishi. *Chemistry of Materials*. **2013** (25) 3504-3512.
- [43] G. Demazeau. *Journal of Materials Chemistry*. **1999** (9) 15-18.
- [44] M. Rajamathi, R. Seshadri. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. **2002** (6) 337-345.
- [45] S. Thimmaiah, M. Rajamathi, N. Singh, P. Bera, F. Meldrum, N. Chandrasekhar, and R. Seshadri. *Journal of Materials Chemistry*. **2001** (11) 3215-3221.
- [46] U. K. Gautam, M. Ghosh, M. Rajamathi, and R. Seshadri. *Pure Applied Chemistry*. **2002** (74) 1643-1649.
- [47] Y. Yuan, C. Zhan, K. He, H. Chen, W. Yao, S. Sharifi-Asl, B. Song, Z. Yang, A. Nie, X. Luo, H. Wang, S. M. Wood, K. Amine, M. S. Islam, J. Lu, and R. Shahbazian-Yassar. *Nature Communications*. **2016** (7) 13374.
- [48] K. Nakashiman, M. Kera, I. Fujii, and S. Wada. *Ceramics International*. **2013** (39) 3231-3234.
- [49] I. N. González Jiménez, A. Torres Pardo, M. García Hernández, J. M. González Calbet, M. Parras, and A. Varela. *Crystal Growth & Design*. **2015** (15) 2192-2203.
- [50] X. Chen, J. Hu, Z. Chen, X. Feng, A. Li. *Biosensors and Bioelectronics*. **2009** (24) 3448-3454.

- [51] K. Ji, H. Dai, J. Deng, L. Zhang, H. Jiang, S. Xie, W. Han. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2013** (370) 189-196.
- [52] P. Gao, N. Li, A. Wang, X. Wang, T. Zhang. *Materials Letters*. **2013** (92) 173-176.
- [53] N. P. Padture, and X. Wei. *Journal of American Ceramic Society*. **2003** (86) 2215-2217.
- [54] A. Mirzaei and G. Neri. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2016** (237) 749-775.
- [55] S. Li, R. Nechache, I. A. Velasco Davalos, G. Goupil, L. Nikolova, M. Nicklaus, J. Laverdiere, A. Ruediger, and F. Rosei. *Journal of American Ceramic Society*. **2013** (96) 3155-3162.
- [56] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2000** (39) 4901.
- [57] A. Cabañas, J. A. Darr, E. Lester, and M. Poliakoff. *Powder Technology*. **2009** (190) 99-106
- [58] T. P. Hoar and J. H. Schulman. *Nature*. **1943** (152) 102-103.
- [59] J. J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin, and E. Lissi. *Advances in Colloid and Interface Science*. **1999** (82) 189-252.
- [60] P. D. I. Fletcher, A. M. Howe, and B. H. Robinson. [*Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*](#). **1987** (83) 985-1006.
- [61] D. Grand. *Journal of Physical Chemistry B*. **1998** (102) 4322-4326.
- [62] D. Y. Yener and H. Giesche. *Journal of American Ceramic Society*. **2001** (84) 1987.
- [63] Y. Zhao, L. Xu, L. Mai, C. Han, Q. An, X. Xu, X. Liu, and Q. Zhang. *PNAS*. **2012** (109) 19569-19574.
- [64] A. J. Zarur and J. Y. Ying. *Nature*. **2000** (403) 65-67.
- [65] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe and H. Tokoro. *Nature Chemistry*. **2010** (2) 539-545.
- [66] Alberto Azor Lafarga. "Puesta a Punto de Métodos de Síntesis de Nanoóxidos Funcionales". Trabajo Fin de Máster, Facultad de Ciencias Químicas, UCM, **2013**
- [67] L. M. Bronstein. *Topics in Current Chemistry*. **2003** (226) 55-89.
- [68] X. Zhu, Z. Liu and N. Ming. *Journal of Materials Chemistry*. **2010** (20) 4015-4030.
- [69] S. R. Ahmed and P. Kofinas. *Macromolecules*. **2002** (35) 3338-3341.
- [70] J.C. Hoh and I. I. Yaacob. *Journal of Materials Research*. **2002** (17) 3105-3109.
- [71] Y. N. Kim, J. C. Kim, E. K. Lee, Y. S. Hwang, N. H. Hur, Y. J. Yun, G. S. Park, and J. T. Kim. *Journal of Applied Physics*. **2004** (95) 7088-7090.
- [72] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1968** (26) 62.
- [73] G. Zhang and X. W. Luo. *Angewandte Chemie*. **2014** (53) 9041-9044.
- [74] X. Sun and Y. Li. *Angewandte Chemie*. **2004** (43) 591-601.
- [75] L. Zhou, D. Y. Zhao, X. W. Lou. *Advanced Materials*. **2012** (24) 745.
- [76] H. Hu, B. Y. Guan, B. Y. Xia, X. W. Lou. *Journal of American Chemical Society*. **2015** (137) 5590.
- [77] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, and J. Li. *ACS Catalysis*. **2014** (4) 2917-2940.
- [78] N. Wang, X. Yu, Y. Wang, W. Chu, M. Liu. *Catalysis Today*. **2013** (212) 98-107.
- [79] P. Xiao, H. Li, T. Wang, X. Xu, J. Li, and J. Zhu. *RSC Advances*. **2014** (4) 12601.
- [80] S. V. Nguyen, V. Szabo, D. Trong On, S. Kaliaguine. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2002** (54) 51-61.

- [81] Q. Ding, H. Xian, Y. Tan, N. Tsubaki and X. Li. *Catalysis Science and Technology*. **2013** (3) 1493.
- [82] Y. Wang, J. Ren, Y. Wang, F. Zhang, X. Liu, Y. Guo, and G. Lu. *Journal of Physical Chemistry*. **2008** (112) 15293-15298.
- [83] Z. Zhao, H. Dai, J. Deng, Y. Du, Y. Liu, and L. Zhang. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2012** (163) 131-139.
- [84] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, J. Zheng, G. Zhang, A. Duan, G. Jiang. *Catalysis Today*. **2010** (153) 136-142.
- [85] B.I. Seo, U.A. Shaislamov, S.-W. Kim, H.-K. Kim, B. Yang, and S.K. Hong. *Physica E*. **2007** (37) 274-278.
- [86] W. Liu, X. Sun, H. Han, M. Li, and X.-Z. Zhao. *Applied Physics Letters*. **2006** (89) 163122.
- [87] K. Yoon, Y. Cho, and D. Kang. *Journal of Materials Science*. **1998** (33) 2977-2984.
- [88] R. Rastogi, N. Singh, and S. Shukla. *Indian Journal of Engineering & Materials Science*. **2010** (17) 477-480.
- [89] F. Proa Silva, E. Hernández Chavero, S. Martínez Montemayor. *Avances en Química*. **2011** (6) 101-105.
- [90] Y. Wang, S. Xie, J. Deng, S. Deng, H. Wang, H. Yan, and H. Dai. *Applied Materials and Interfaces*. **2014** (6) 17394-17401.
- [91] H. L. T. N'Goc, L. D. N. Mouafo, C. Etrillard, A. Torres-Pardo, J.-F. Dayen, S. Rano, G. Rousse, C. Laberty-Robert, J. Gonzales Calbet, M. Drillon, C. Sanchez, B. Doudin, and D. Portehault. *Advanced Materials*. **2017** (29) 1604745.
- [92] H. Liu, C. Hu, and Z. L. Wang. *Nano Letters*. **2006** (6) 1535-1540.
- [93] Y. Tian, D. Chen, and X. Jiao. *Chemistry of Materials*. **2006** (18) 6088-6090.
- [94] M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi, and I. Matsubara. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2002** (41) L777-L779.
- [95] X. Yang, W. Tang, Q. Feng, and K. Oo. *Crystal Growth and Design*. **2003** (3) 409-415.

Capítulo II: Cobaltitas Laminares de Sodio

1 INTRODUCCIÓN

Los óxidos mixtos derivados del tipo estructural delafossita han recibido particular atención en los últimos años debido a sus diferentes aplicaciones funcionales. Su historia se remonta a finales del s. XIX. Durante el análisis de una serie de muestras provenientes de una mina siberiana [1], M.C. Friedel descubrió en 1873, un mineral que recibió el nombre de delafossita que presentaba la composición CuFeO_2 . Su estructura, determinada por Soller y Thompson [2], constituye el aristotipo



Figura 2.1 Muestra de mineral delafossita del Museo Smithsonian de Historia Natural

de este sistema, que puede describirse como formada por un catión, A, monovalente en coordinación lineal con dos oxígenos, y un catión, B, trivalente, localizado en octaedros (BO_6) distorsionados que comparten aristas y forman láminas en el plano ab de la estructura. Los cationes A más comunes son el Pd, Pt, Cu y Ag. La posición B de la estructura suele estar ocupada por cationes de elementos del bloque p , como Ga, Al o In, por metales de transición como Fe, Co o Y, e incluso por tierras raras, tales como La, Nd o Eu. Los aniones O^{2-} se encuentran en coordinación pseudo-tetraédrica unidos a un catión A y a tres cationes B.

Relacionados con este tipo estructural se ha descrito una serie de óxidos ternarios, de fórmula general ABO_2 . Su estructura varía en función de la coordinación de los iones dando lugar a cuatro grupos distintos [3], que se recogen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Fases del sistema ABO_2 en función de la coordinación de los iones

Clase de coordinación	Aristotipo	Simetría
$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_2^{\text{IV}}$	CuFeO_2	Romboédrica
	CuYO_2	Hexagonal
$\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2^{\text{IV}}$	$\beta\text{-NaFeO}_2$	Ortorrómbico
$\text{A}^{\text{VI}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_2^{\text{VI}}$	$\alpha\text{-NaFeO}_2$	Romboédrica
	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	Tetragonal
$\text{A}^{\text{VIII}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2^{\text{VI}}$	KFeO_2	Ortorrómbico

La coordinación del catión A depende, obviamente, de su tamaño; de forma que los cationes A de radio medio, como el Na, favorecen coordinaciones, en general, de orden 6. La estructura de las cobaltitas laminares de metales alcalinos, y más concretamente, el sistema Na_xCoO_2 , se engloba dentro del tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (ver figura 2.2). A diferencia de las delafossitas de metales nobles con coordinación lineal, estas fases tienen una estequiometría mucho más flexible en lo referente a la ocupación de las posiciones A. Esto provoca la estabilización de distintos politipos derivados del mismo tipo estructural y la consecuente variación en sus propiedades, que convierten a esta familia en un sistema con diversas y prometedoras aplicaciones.

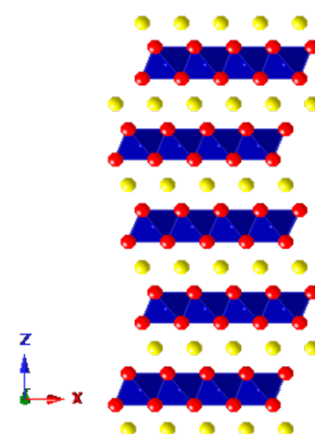
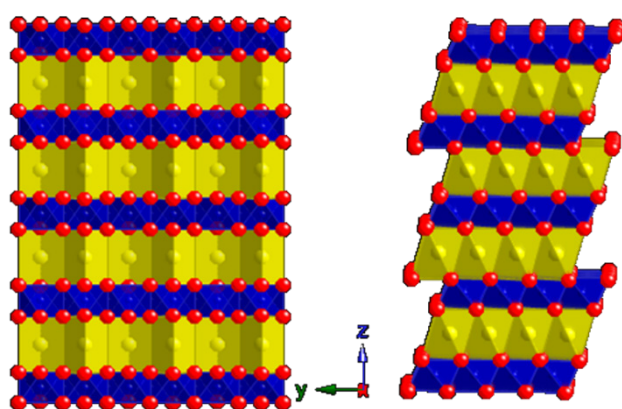


Figura 2.2 Esquema de la estructura laminar del sistema Na_xCoO_2 .

Los óxidos laminares de cobalto han despertado el interés de la comunidad científica en las últimas décadas debido, fundamentalmente, a sus propiedades electroquímicas. Su estructura 2D, tiene la capacidad de admitir un abanico muy amplio de grados de ocupación del espaciado interlaminar sin introducir distorsiones estructurales severas. Además de su buena conductividad eléctrica, esto convierte a las cobaltitas laminares de metales alcalinos en buenos conductores iónicos con gran movilidad iónica y buena ciclabilidad [4]. Esta peculiar estructura se puede describir como formada por láminas cargadas negativamente de octaedros CoO_6 que comparten aristas, intercaladas por

cationes de metales alcalinos [5].

La secuencia de empaquetamiento de las láminas está condicionada por la concentración de cationes A intercalados entre las mismas, y determina el número de láminas por celda unidad y la posición relativa entre ellas, lo que da lugar a los distintos politipos de esta familia. Se han descrito estructuras tanto de dos como de tres láminas de CoO_2 por celda unidad y la coordinación del



P3 structure

O3 structure

Figura 2.3 Estructuras ideales de los politipos P3 (Na en coordinación prismática triangular) y O3 (Na en coordinación octaédrica) del sistema Na_xCoO_2 . Se representan en rojo los átomos de oxígeno, en amarillo los de sodio y en azul los de cobalto.

catión alcalino puede ser octaédrica o prismática triangular (figura 2.3).

Las propiedades electroquímicas de las fases litiadas, además de su relativamente fácil y económico proceso de síntesis, han provocado que este sistema sea el elegido para fabricar la mayoría de los cátodos de baterías de ion litio que se comercializan actualmente [6-8].

Cuando se sustituye Li por Na, la estructura se mantiene, pero se produce una expansión del espaciado interlaminar. Las características que hacen de las fases litiadas buenos materiales para electrodos de baterías de Li también se pueden aplicar a las especies intercaladas con sodio. Por lo tanto, la mayor parte de los esfuerzos investigadores sobre las fases Na_xCoO_2 , se han centrado en su posible uso como cátodos de estado sólido para baterías secundarias de ion sodio (SIB de acuerdo con la nomenclatura anglosajona) [4, 9]. Estos dispositivos presentan ciertas desventajas que todavía no se han podido solventar. El mayor inconveniente tiene que ver con su vida útil y con problemas de seguridad. Después de un número moderado de ciclos de carga-descarga pueden presentar crecimientos dendríticos que ponen en riesgo la integridad de la batería. Además, estas baterías pueden almacenar menor densidad de carga que las basadas en el litio, debido al mayor tamaño del Na^+ para la misma carga. Esto también provoca un descenso en la movilidad de los portadores de carga como consecuencia a la mayor masa de los mismos en comparación con las fases litiadas. Por estas razones, el tamaño de las SIBs es necesariamente mayor y no permite una miniaturización de los dispositivos en los que se integran estas baterías. Sin embargo, el principal inconveniente de las baterías de ion litio es la escasez de este elemento en la corteza terrestre y la dificultad de su extracción, lo que encarece el coste de este metal alcalino. Centrándonos solamente en la demanda para la fabricación de vehículos eléctricos con datos de 2012 [10], una expansión modesta de la producción de litio podría soportar 1 millón de baterías de 40 kW/h para vehículos. Para alcanzar un objetivo a largo plazo de 100 millones de estos mismos dispositivos, se necesitaría una expansión anual de la producción un orden de magnitud mayor. El problema para satisfacer esta creciente demanda no es tanto la escasez de mineral, sino la imposibilidad de seguir extrayéndolo de forma rentable. Debido a la abundancia del sodio y a que su extracción es realmente económica, la fabricación de dispositivos basados en él, podría subsanar la creciente demanda de almacenamiento de energía. Una vez se solventen los problemas de seguridad, el principal inconveniente seguiría siendo el tamaño de la batería, pero existen multitud de aplicaciones en las que la miniaturización de los dispositivos no es un factor crucial. Por ejemplo, las SIBs podrían ser una solución adecuada para el almacenamiento de la energía producida por fuentes renovables, como plantas eólicas o fotovoltaicas, donde la

producción y la demanda no están siempre acopladas. En estos casos las baterías podrían almacenarse en naves habilitadas en las mismas plantas de producción [11].

Para superar las desventajas mencionadas de las SIBs, las baterías de ion sodio se pueden acoplar con capacitores electroquímicos, también conocidos como supercapacitores, que producen gran cantidad de energía, pero por un período de tiempo comparativamente menor debido a su menor densidad de energía respecto a las baterías [12, 13]. Estos dispositivos se basan en una configuración de doble capa electroquímica que almacena la energía en la interfase del electrolito sólido y donde no intervienen reacciones electroquímicas, como en el caso de las baterías. Los supercapacitores presentan una serie de características atractivas comparadas con las baterías, incluyendo mayores energías, menores tiempos de carga y mucho mayor tiempo de vida útil.

Además de las propiedades electroquímicas, el sistema Na_xCoO_2 presenta otras muchas características que merecen ser destacadas. El descubrimiento en 2003 de superconductividad ($T_c = 4.5 \text{ K}$) en el politipo bilaminar hidratado, $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ [14], convirtió este sistema en un área activa de intensa investigación, tanto desde el punto de vista de la ciencia básica como de sus posibles aplicaciones tecnológicas, más allá de las mencionadas anteriormente. El grado de ocupación de las capas Na controla la carga de los planos CoO_2 , dando lugar a diferentes propiedades en función de x . El politipo con dos láminas por celda unidad ha suscitado un importante interés por la diversidad de cualidades funcionales que presenta. Además de superconductividad en la fase hidratada, el $\gamma\text{-Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ presenta un excelente comportamiento termoeléctrico ($100 \mu\text{V/K}$ a 300 K) atribuido a la entropía de spin asociada a electrones fuertemente correlacionados deslocalizados en una red triangular [15]. La dependencia del coeficiente Seebeck con la temperatura en el sistema Na_xCoO_2 es especialmente importante para este término con $x = 1/2$, y parece venir determinada por modificaciones significativas en la estructura de bandas producidas por la existencia de orden magnético y de cargas por debajo de 88 y 55 K , respectivamente [16, 17].

El politipo $\beta\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, de tres láminas por celda unidad, se ha propuesto como aditivo conductor para baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-HM) ya que mejora la ciclabilidad del dispositivo [18]. Además, este término de la serie Na_xCoO_2 , como se discutirá a lo largo de este capítulo, se puede sintetizar mediante métodos de química suave. Esto permite obtener nanoestructuras de morfología y composición controlada.

El comportamiento electroquímico y termoeléctrico de estas fases se podría mejorar reduciendo el tamaño de partícula. Por un lado, al disponer de nanopartículas con elevada superficie específica, se favorecen los procesos electroquímicos reversibles. Este hecho, aplicado a la construcción de capacitores electroquímicos, aumenta significativamente su densidad de carga. El aumento de la pseudocapacitancia, combinado con caminos de difusión favorables, tanto para los iones como para los electrones, de manera que alcancen fácilmente la superficie de las nanopartículas, incrementa la capacidad de almacenamiento de energía en más de un orden de magnitud [13]. Además, al incluir otros metales de transición como el Ni, Mn o Cr como dopantes se registra una mejora en el rendimiento de los supercapacitores y de las baterías construidas a partir de fases del sistema Na_xCoO_2 [19, 20]. Por otro lado, la utilización de nanopartículas como bloques de construcción de monolitos termoeléctricos, debería aumentar drásticamente la densidad de fronteras de grano que actúan como centros de dispersión de fonones. Esto reduciría muy significativamente la conductividad térmica, manteniendo la movilidad electrónica y el coeficiente Seebeck del sistema, por lo que aumentaría en gran medida la eficiencia termoeléctrica del material [21, 22].

A pesar de la abundante información sobre el sistema Na_xCoO_2 , parece necesario un estudio sistemático de cómo la combinación de la reducción del tamaño de partícula y la inclusión de dopantes puede favorecer el comportamiento funcional de estas fases. Especialmente interesante podría ser obtener este sistema en forma de nanopartículas con el menor número posible de láminas. Esto abriría la posibilidad de explorar nuevos comportamientos y mejorar los ya descritos en estas fases. Estas consideraciones son las que han motivado la investigación recogida en este capítulo, encaminada hacia el desarrollo de nuevas rutas sintéticas para obtener nanopartículas de cobaltitas de sodio con el menor número posible de láminas y estudiar el efecto del dopaje con otros elementos de transición en las posiciones del cobalto. Teniendo en cuenta las posibles aplicaciones del sistema, el método de síntesis diseñado también debe considerar factores como la escalabilidad y la simplicidad para que pueda ser aprovechado industrialmente.

Hasta ahora se ha descrito la estructura de las cobaltitas laminares como bidimensional. Con esto se quiere hacer énfasis en el hecho de que las láminas CoO_2 están unidas entre sí por los cationes alcalinos que las intercalan, cationes Na^+ en el caso que nos ocupa. Los enlaces que mantienen unidos los átomos de Co y O son más intensos en comparación a los enlaces entre estas láminas y el

catión alcalino. Estos últimos son lo suficientemente lábiles como para que estas familias de compuestos sufran reacciones de intercalación pudiéndose sustituir el metal alcalino por otras especies catiónicas [23, 24]. Por lo tanto, igual que en otras familias de compuestos similares, como los titanatos laminares del tipo lepidocrocita [25], las fases de Ruddlesden-Popper protonadas [26] o las manganitas laminares de estructura birnesita [27], se puede intentar su delaminación. Los procesos de exfoliación mecánicos que se aplican en sólidos bidimensionales cuyas láminas están unidas por fuerzas de Van der Waals [28] son difícilmente extrapolables a estos materiales, debido a la mayor cohesión entre las capas que forman el compuesto. Las estrategias que normalmente se aplican se basan en la intercalación progresiva de diferentes especies catiónicas cada vez más voluminosas, normalmente aminas, hasta disminuir las interacciones electrostáticas hasta el límite de conseguir una suspensión coloidal estable en algún disolvente [29]. En el caso de las fases estudiadas en este capítulo, las monoláminas que se consiguen estabilizar de esta manera podrían depositarse sobre un sustrato adecuado formando películas delgadas con espesores de pocos Angstroms. Estas láminas delgadas pueden tener aplicaciones como materiales termoeléctricos para recubrimientos en tecnología aeroespacial [23] o, tras un tratamiento reductor, producir láminas de espesor cuasi atómico de monóxido de cobalto con gran superficie específica cuyas propiedades fotocatalíticas se han reportado hace pocos años [30]. Por ello, diseñar una estrategia de síntesis en la que se obtengan de manera directa nanopartículas lo más delgadas posible, cercanas a monoláminas, podría evitar tener que realizar este proceso mediante pasos iterativos, y ahorrar una gran cantidad de tiempo y dinero en el caso de que este material pudiera ser utilizado en la industria.

Desde que Fouassier *et al* en 1973 sintetizaron por primera vez, mediante el método cerámico, diversos términos de la familia Na_xCoO_2 [31], la mayoría de los esfuerzos dirigidos al diseño de otras estrategias de síntesis se han encaminado a la obtención de materiales masivos o monocristales [32, 33]. Por el contrario, el objetivo de este trabajo es desarrollar métodos de síntesis, intentando evitar el uso de reactivos agresivos con el medio ambiente, para conseguir el menor tamaño de partícula posible y, especialmente, con el menor número posible de láminas. Otro de los objetivos se ha dirigido a la incorporación de metales de transición para estudiar su efecto en la morfología, estructura y propiedades.

La estrategia de síntesis desarrollada se ha basado en la descrita por Pétrissans *et al* [34]. La introducción de distintas modificaciones ha conducido a la

optimización del método, a través del cual se obtienen, en un solo paso, nanocobaltitas de sodio ultrafinas.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La estrategia general consiste en la producción de oxihidróxido de cobalto (CoOOH) en un medio con alta concentración de sodio, promoviendo la sustitución de los protones que ocupan el espaciado interlaminar en la fase inicial por cationes Na^+ . Los diagramas de Pourbaix del sistema $\text{Co-H}_2\text{O}$ recogen los márgenes de estabilidad del CoOOH en función del pH y del potencial normal de reducción para esas condiciones (E^0) [35]. El moderado poder oxidante en un medio fuertemente básico necesario para la obtención de este intermedio de reacción, determina los posibles agentes oxidantes que pueden utilizarse para llevar a cabo la síntesis. Se han utilizado tanto el bromo molecular (Br_2 , $E^0 = 1.07$ V) como el peroxodisulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $E^0 = 2.1$ V).

Todos los reactivos utilizados tienen purezas superiores al 99,9 % y se adquirieron en Sigma-Aldrich. En una síntesis típica, se disuelven 12 g de hidróxido sódico (NaOH) en 50 ml de agua mili-Q en un matraz de fondo redondo de 250 ml con tres bocas (ver figura 2.4) obteniéndose una disolución 6 M de NaOH . El matraz se mantiene a temperatura ambiente y se establece una atmósfera de O_2 como atmósfera oxidante, tras lo cual se añaden 700 μl de Br_2 tiñendo de amarillo translúcido la disolución. Inmediatamente después se añaden, durante 10 min aproximadamente, gota a gota sobre el vórtice creado por agitación intensa, 5 ml de una disolución $(1-x)$ M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y x M



Figura 2.4 Fotografía del reactor donde se lleva a cabo la síntesis.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dependiendo de la composición deseada en cada ensayo. De manera inmediata, tras la primera adición se forma un precipitado, negro para el caso de la síntesis de cobaltitas puras o marrón oscuro para las muestras dopadas con Ni, que se recupera por centrifugación a 21000 rpm usando una centrífuga Sigma 30KS. El precipitado se trata a 120 °C durante 24 h obteniéndose un polvo higroscópico negro o marrón oscuro, dependiendo de la composición. Este tratamiento térmico promueve la migración de los cationes Na^+ al espaciado interlaminar sustituyendo a los protones que ocupan estas posiciones en primera instancia. A continuación, se realiza una etapa de lavado con metanol (MeOH) para eliminar los restos de NaOH ($s = 30.8$ Wt. % a 25 °C [36]), además del bromuro sódico (NaBr , $s = 14.938$ Wt. % a 25 °C [37]) y del carbonato sódico (Na_2CO_3 , $s = 0.27$ Wt. % a 22 °C [38]) obtenidos como productos secundarios de la reacción. Se realizan cinco lavados consecutivos, que consisten en suspender

el sólido en 30 ml de metanol, tras lo cual se centrifuga a 21000 rpm desechando tras cada etapa el sobrenadante. En la medida de lo posible, debe evitarse el uso del agua para lavar los productos obtenidos debido a que puede modificar el compuesto rehidratándolo, disminuyendo el contenido en sodio de la fase o provocando la aparición de una mezcla de CoOOH y Na_xCoO_2 .

Se intentó evitar el uso de Br_2 por sus riesgos para la salud y medioambientales. Para ello se sustituyó por $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ teniéndose que realizar pequeñas modificaciones en el procedimiento de síntesis. Al no ser posible disolver la cantidad requerida de este oxidante (3,26 g) en la disolución de NaOH, se disuelve éste en la menor cantidad posible de agua (13,7 ml). Como resultado, la concentración de NaOH debe modificarse para compensar esta dilución, por lo que la cantidad a utilizar de base en este procedimiento es 14,78 g. La desventaja principal del uso del peroxodisulfato es la obtención de sulfato sódico (Na_2SO_4) como producto secundario que, al ser insoluble en MetOH, debe lavarse con agua lo que provoca los efectos mencionados anteriormente.

Finalmente, se realizó un proceso de sedimentación selectiva para obtener las partículas más pequeñas en algunas de las muestras dopadas con Ni. El método consiste en la suspensión de 500 mg de muestra obtenida por el procedimiento anterior en 30 ml de etanol anhidro (EtOH). A continuación, se somete la mezcla a un tratamiento de ultrasonidos de alta intensidad durante 30 min, con pulsos de 0,5/0,4 s (on/off), con amplitud del 40 % y estableciendo como temperatura máxima 60 °C en un equipo (Branson Sonifier Sound Enclosure). Terminado este proceso, se deja reposar la suspensión durante otros 30 min para que las partículas más grandes se depositen en el fondo del contenedor. A continuación, se recupera el sobrenadante enriquecido en la fracción de partículas de menor tamaño, se centrifuga a 21000 rpm y se seca el sólido recuperado a 45 °C durante 12 h. El producto es un polvo marrón notablemente más claro que el sólido inicial.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL

Las muestras sintetizadas se han caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica. Esta sección de caracterización estructural y composicional se divide en dos grandes bloques, aunque dentro de éstos pueden encontrarse datos de otras técnicas complementarias que ayudan a la discusión de los resultados obtenidos.

Para facilitar la lectura de este trabajo, los instrumentos utilizados para la caracterización estructural y composicional, así como las condiciones de medida generales se recogen en el Anexo I.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLICRISTAL

En la figura 2.5 se muestra los diagramas de difracción de rayos x de las muestras obtenidas según el método descrito anteriormente utilizando Br_2 como oxidante. En la figura 2.5a, se recoge el difractograma característico del producto obtenido al aplicar el tratamiento térmico a 120°C , durante 24 h. Los máximos indexados corresponden a la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ (ICSD 00992). Además, aparecen otros máximos de difracción que corresponden a fases secundarias: NaBr (ICSD 26910, marcados con cuadrados) y Na_2CO_3 (ICSD 60311, marcados con círculos). En la figura 2.5b, se muestra el difractograma obtenido al lavar la muestra anterior con MeOH . Puede observarse que todos los máximos correspondientes a las impurezas han desaparecido, sin que se observen modificaciones en las reflexiones de la fase

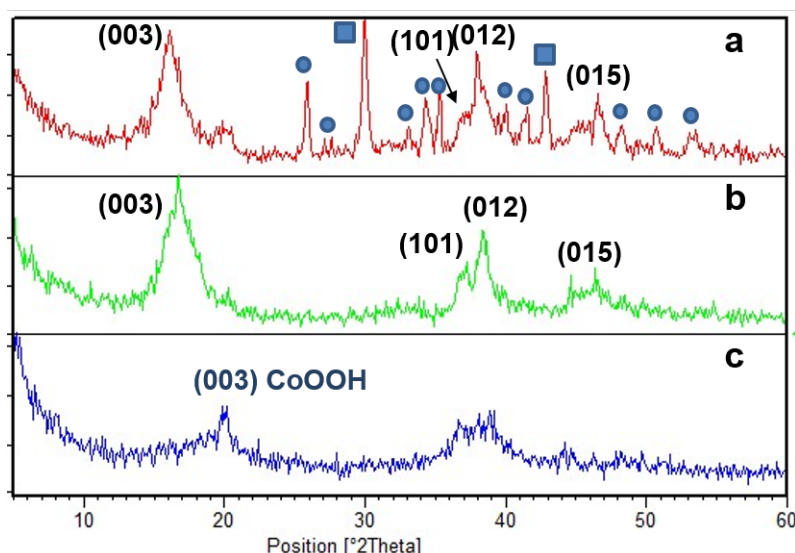


Figura 2.5 Diagramas de DRX correspondientes a muestras $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$: (a) Muestra después del tratamiento térmico; (b) misma muestra tras lavar con MeOH ; (c) efecto de lavar con MeOH antes de realizar el tratamiento térmico o hacerlo con abundante agua. Los índices (hkl) corresponden a $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Los cuadrados corresponden a los máximos del NaBr , los círculos a los del Na_2CO_3 . En (c) los índices corresponden a la fase CoOOH

$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Por el contrario, si el lavado se realiza antes del tratamiento térmico o en cualquier momento, pero utilizando agua, el sodio se desintercala de la estructura sustituyéndose por protones y obteniéndose finalmente la fase CoOOH .

Todos los máximos de difracción de la fase principal se pueden atribuir a la fase romboédrica $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ [31], con grupo espacial $R\bar{3}m$, donde los iones sodio se encuentran en un entorno de prisma trigonal en el espaciado interlamilar. La relación de intensidades de los difractogramas no coincide con los datos bibliográficos (ICSD 00992), lo que puede ser debido a una acusada orientación preferente del compuesto policristalino causado por una marcada anisotropía en la morfología de las partículas. Además, cabe destacar que los máximos de difracción son anchos lo que, por una parte, sugiere tamaño de partícula pequeño y por otra impide detectar posibles distorsiones monoclinicas puestas de manifiesto por difracción de neutrones [5].

El contenido en sodio se confirmó por ICP-OES obteniéndose: Na (9.8 ± 0.2 wt %) y Co (55.3 ± 0.8 wt %), lo que da como resultado $\text{Na}_{(0.6 \pm 0.02)}\text{CoO}_2$. Por otra parte, en la bibliografía [5] se describe que, además de Na, el espacio interlamilar también está ocupado por moléculas de agua. Para determinar el contenido en agua intercalada de esta muestra se realizó un análisis termogravimétrico. En la figura 2.6 se recoge el termograma de la muestra de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, en el que se pueden observar dos transiciones centradas en ~ 100 y 200 °C que

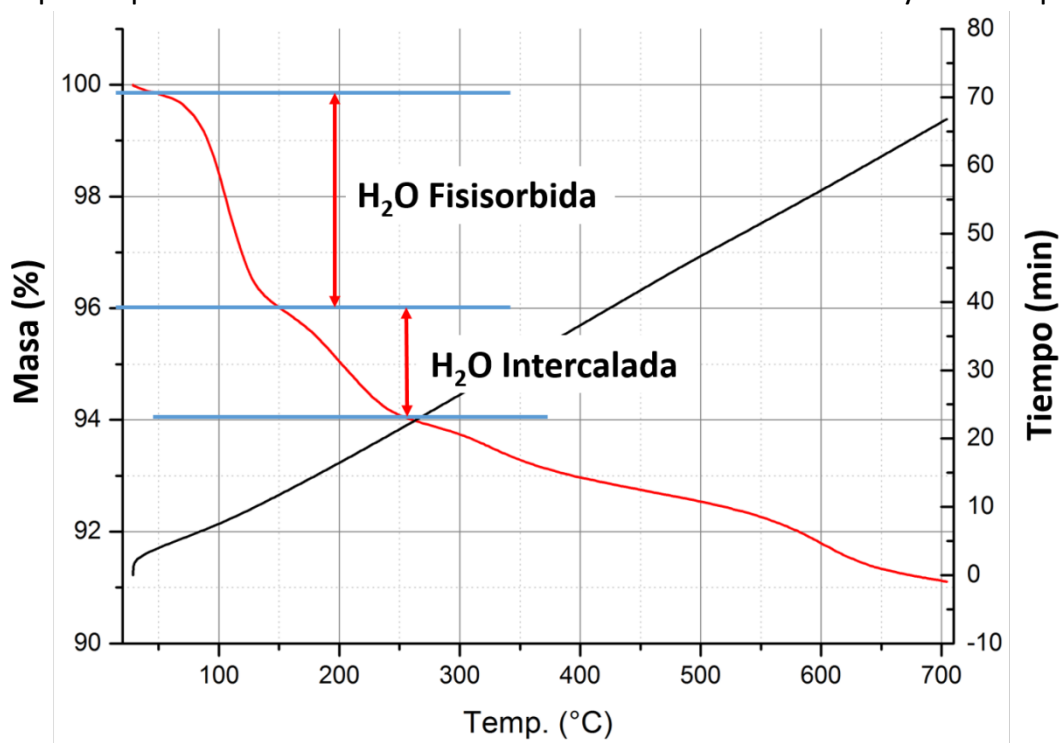


Figura 2.6 Termograma de una muestra de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

se atribuyen a las pérdidas de agua fisisorbida en la superficie de las partículas y agua alojada en el espaciado interlaminar, respectivamente. De acuerdo con esta segunda transición, la composición de la muestra es $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{H}_2\text{O}$. A partir de los 300-350 °C, los diagramas de DRX empiezan a presentar máximos adicionales que pueden deberse a la presencia de Co_3O_4 y NaCO_3 , producto de la degradación de la fase original.

En el caso de utilizar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante, siempre se obtiene una mezcla de fases. Aunque sólo se utilicen 5 ml de agua destilada para lavar el producto final, la fase principal, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ siempre aparece acompañada de CoOOH . Esto pone de manifiesto que incluso volúmenes mínimos de agua con respecto a la masa de muestra provocan la desintercalación de sodio y su sustitución por protones. Por esta razón, el uso de este agente oxidante ha sido descartado en el resto de este estudio.

El método de síntesis que se ha puesto a punto, utilizando Br_2 como oxidante puede ser adecuado para intentar incorporar dopantes tales como cobre, manganeso o níquel. En principio, bastaría con sustituir la disolución de nitrato de cobalto (II) por una mezcla de los nitratos correspondientes en la proporción deseada. Sin embargo, no todos los ensayos tuvieron el éxito esperado. Para el caso del cobre, los intentos de dopaje con cantidades inferiores al 5 % no fructificaron ya que en todos ellos se detectó la

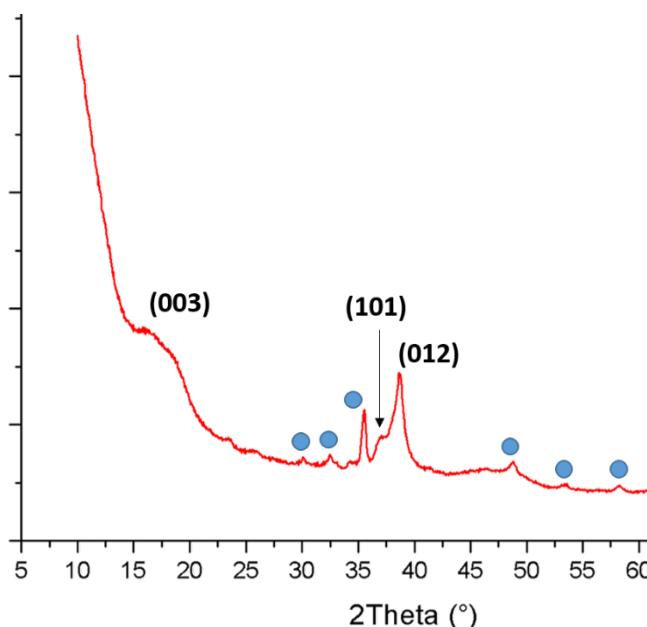


Figura 2.7 Diagrama de DRX de una muestra con composición nominal $\text{Na}_x\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$. Se observa la formación de CuO (tenorita) como fase secundaria. Índices (hkl) corresponden a la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y los círculos indican los máximos de la fase CuO .

segregación de monóxido de cobre (CuO) con estructura tenorita (ICSD 26718) (ver figura 2.7), que no puede ser eliminada al ser insoluble en cualquier disolvente que no afecte a la fase principal. Se observa además, que al centrifugar el medio de reacción para aislar el primer producto antes de cualquier tratamiento térmico o lavado, el sobrenadante está teñido de azul. Esto pone de manifiesto que parte del Cu^{2+} añadido no ha reaccionado y permanece en disolución. La intensidad del color de los sobrenadantes aumenta a medida que

aumenta la cantidad añadida. En estudios anteriores en sistemas similares, donde se ha conseguido incorporar Cu, no se ha logrado superar el 1,5 % de sustitución por lo que, además de la estabilidad de la tenorita en las condiciones de síntesis, debe existir algún tipo de impedimento estructural que se oponga a la incorporación del cobre en la red, excepto en cantidades muy bajas [39]. Sin embargo, se observan cambios en las reflexiones de la fase principal. El máximo correspondiente a la distancia entre láminas, (003), es mucho más ancho y su intensidad es sensiblemente más baja, lo que indicaría un descenso en el número de capas que forman las partículas. Esto podría sugerir que cierta cantidad de cobre se incorpora a la estructura madre, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

Los intentos de incorporar Mn, siguiendo nuestro diseño de síntesis, tuvieron también poco éxito (figura 2.8). En este caso, la incorporación de manganeso a la estructura del $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ compite con la formación de tetraóxido de trimanganeso (Mn_3O_4), además de oxihidróxido de manganeso (MnOOH) en sus diversos politipos, todos ellos estables en las condiciones de pH-E⁰ a las que se realiza la síntesis [40]. A diferencia del caso anterior, no se observa un cambio significativo en las reflexiones asociadas a la fase principal.

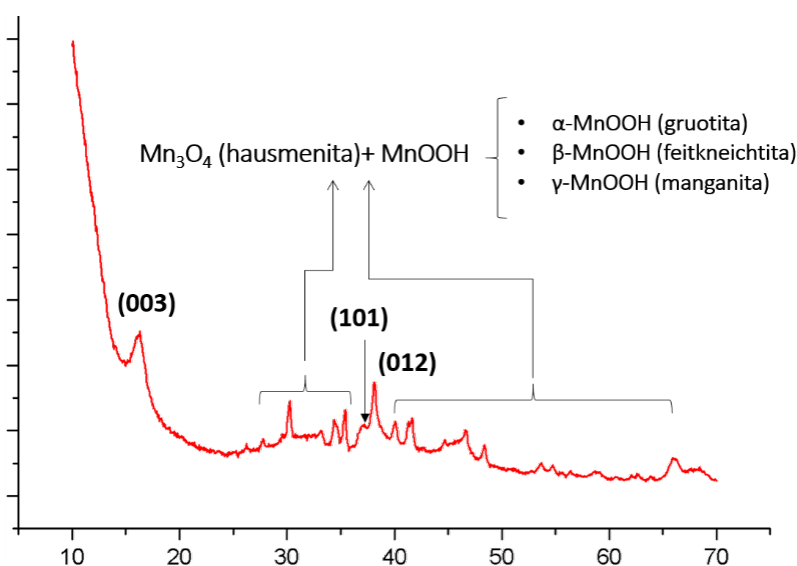


Figura 2.8 Diagrama de DRX de una muestra con composición nominal $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$. Se observa la formación de cuatro fases de óxido de manganeso distintas: Mn_3O_4 y tres polimorfos de MnOOH (máximos señalados en la figura. Los índices (hkl) corresponden a la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

En la figura 2.9 se representa el diagrama de difracción de rayos x de una muestra dopada con Ni de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. En este caso, al contrario de lo que ocurriría en los intentos de dopaje con Cu o Mn, todos los máximos de difracción se pueden seguir asignando a la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Esto parece sugerir que el Ni debe estar alojándose en la estructura madre sin introducir cambios

significativos en la estructura madre. Se han preparado todo el margen de composiciones del sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, en el intervalo $0 < y < 0.7$. A medida que la relación Ni:Co aumenta en los distintos ensayos, se observa un considerable ensanchamiento de las reflexiones de la estructura, lo que indicaría un descenso del tamaño de partícula, si bien la reflexión (003) es otra vez la más afectada. Para valores de $y > 0.5$ se observa la aparición de fases secundarias, fundamentalmente NiOOH. Por tanto, por medio de DRX se pone de manifiesto que se ha estabilizado una solución sólida del tipo estructural $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ en el sistema anteriormente formulado en el margen de composición $0 < y < 0.5$. El contenido en sodio, obtenido en este margen de composición por ICP-OES y por microsonda, muestra una mayor dispersión en los resultados que en el caso de las muestras sin Ni. Si bien la media de los resultados arroja un valor de 0.6, similar al caso de las muestras sin dopar, la desviación típica de los datos es 0.3. Debido a esta horquilla tan elevada en el error de la medida, en el resto de la discusión de resultados, la composición en sodio de las fases dopadas con Ni se denotará como Na_x .

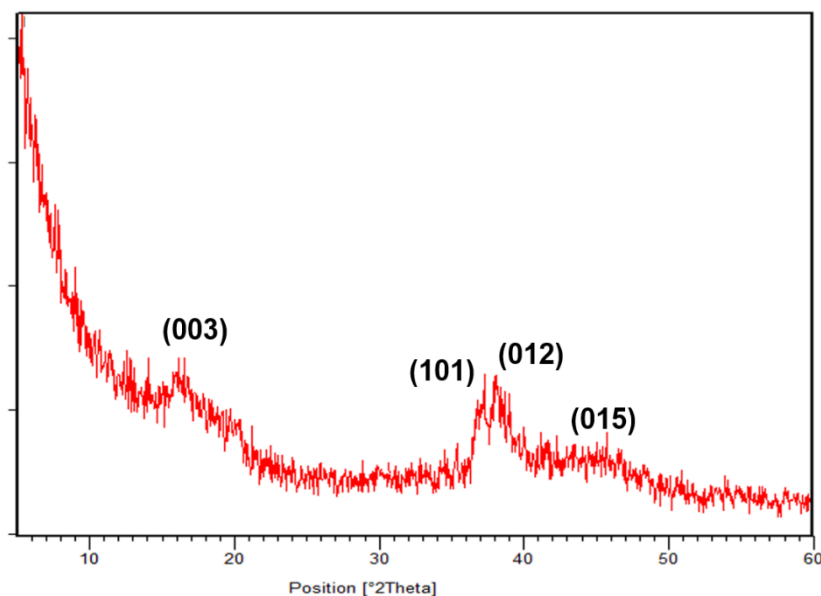


Figura 2.9 Difractograma de DRX de una muestra con composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. Todos los máximos de difracción se pueden asignar a la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

El análisis termogravimétrico de las muestras dopadas con Ni (figura 2.10) presenta algunas diferencias significativas respecto a los termogramas de las muestras sin dopar (figura 2.6). En la figura 2.10 se recoge el termograma de una muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, que representa la máxima cantidad de Ni incorporada. Se puede observar que, a diferencia de la muestra de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, se deja de percibir la diferencia entre la pérdida de masa debida al agua fisisorbida y a la causada por la desintercalación del agua alojada

en el espaciado interlaminar. Esto puede ser debido a la disminución en el tamaño de partícula que sugiere la difracción de rayos X, por lo que el cálculo de la cantidad de agua intercalada es difícil de acometer con cierto grado de confianza mediante esta técnica. El segundo aspecto importante es la disminución de la estabilidad térmica del material. En la muestra libre de dopantes la descomposición se producía de manera suave y progresiva a partir de los 300-350 °C; sin embargo en el caso de la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, la descomposición es mucho más abrupta. A partir de 300 °C la fase laminar de partida es minoritaria frente a los óxidos de Co y Ni que empiezan a formarse.

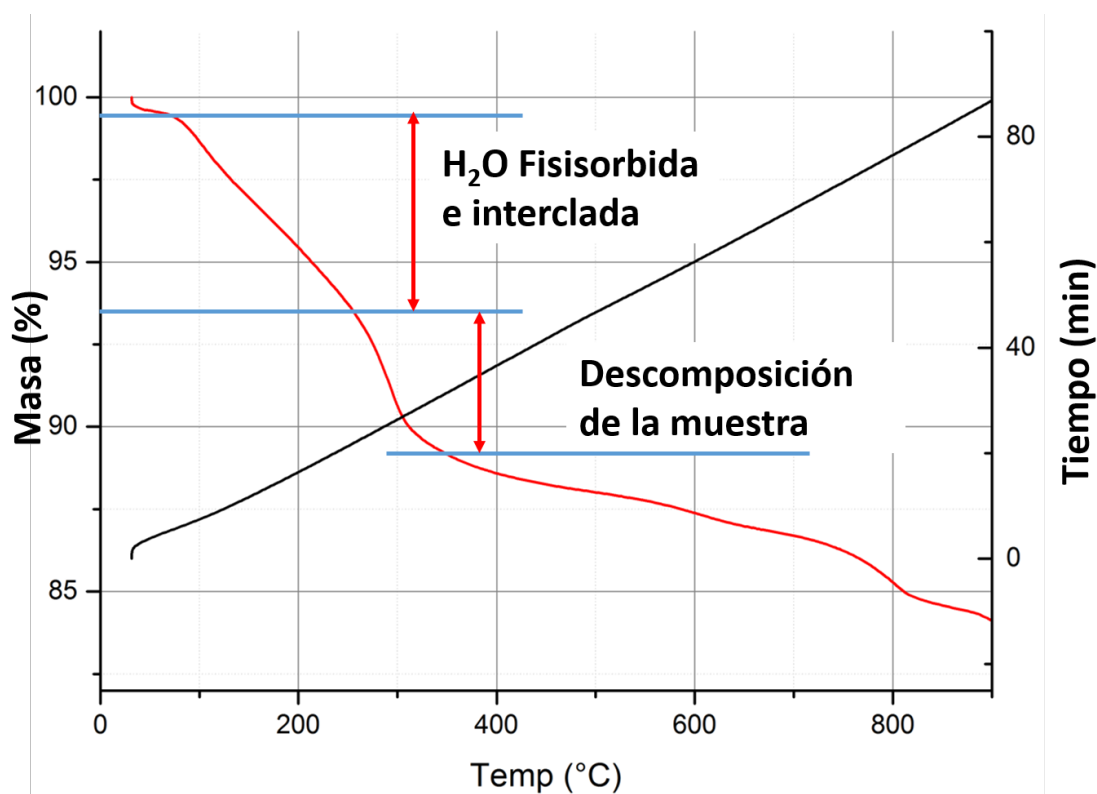


Figura 2.10 Termograma de una muestra de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

Para composiciones intermedias en Ni ($0 < y < 0.5$), los termogramas van progresivamente cambiando de un extremo al otro sin producirse transiciones bruscas. El contenido en agua puede calcularse de manera lo suficientemente clara para composiciones en Ni: $y = 0.1$ y 0.2 . No se observa un cambio significativo entre estas dos muestras obteniéndose un contenido en agua para el sistema de: $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2 \cdot 0.16 \text{ H}_2\text{O}$ ($0 < y < 0.2$). El contenido en agua intercalada de las fases dopadas con Ni no parece ser significativamente diferente al de las fases sin dopar.

3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM)

3.2.1.1 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5$)

En primer lugar, con objeto de obtener información de la morfología y tamaño de partícula de las muestras $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, se realizó un estudio mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). La figura 2.11a muestra una imagen SEM característica del óxido de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ en la que se observan nanoplaquetas cuasi hexagonales polidispersas con diferentes orientaciones. En las partículas orientadas a lo largo del eje hexagonal se observa que las dimensiones de la base varían entre 40 y 150 nm (ver partículas marcadas con flechas blancas en la figura 2.11a). Por otra parte, en las partículas orientadas perpendicularmente a las anteriores se pueden encontrar espesores en el rango de 2.5-40 nm.

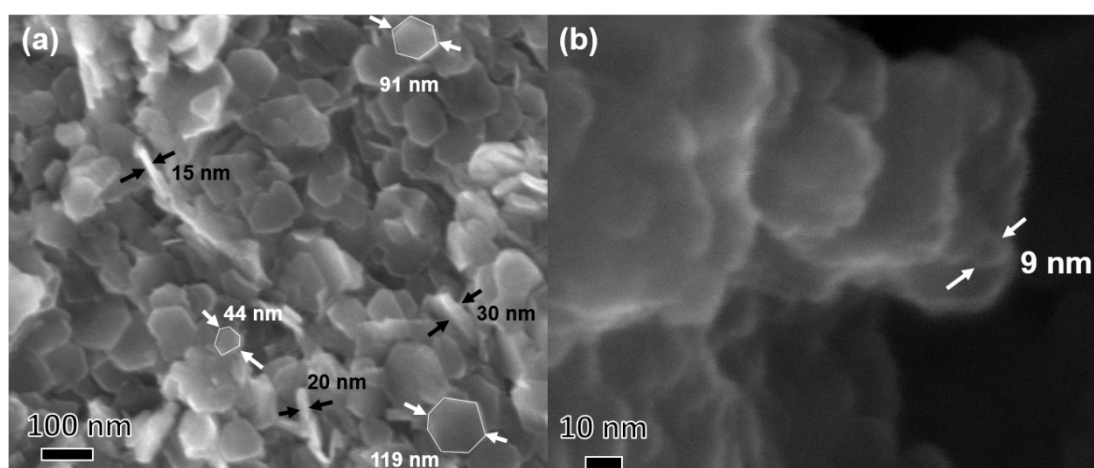


Figura 2.11 Imágenes SEM de dos muestras de composición a) $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ b) $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. En blanco se marcan distancias en el plano de las nanoplaquetas y en negro los espesores aparentes

En el caso de las muestras dopadas con Ni, la información que aportan las imágenes SEM es más limitada debido al alto grado de agregación aparente. Las imágenes de bajos aumentos muestran aglomerados donde no se pueden distinguir las partículas. Sólo cuando nos acercamos al límite de resolución actual de la técnica, y utilizando modos de imagen y métodos de preparación novedosos (Ver Anexo I), podemos llegar a observar que los aglomerados están compuestos por agregados de partículas más pequeñas, de menos de 10 nm. En la figura 2.11b se muestra una imagen SEM característica de la muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) permite completar la información morfológica, así como acceder a la información microestructural. En el caso de las muestras sin dopar, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, las imágenes de bajos aumentos

(figura 2.12a y b) ponen de manifiesto la existencia de plaquetas con dos morfologías aparentemente diferentes, hexagonal y alargada, de acuerdo con la información suministrada por SEM. Efectivamente, en la figura 2.12a se muestra una imagen TEM representativa, en las que se observa plaquetas de cuasi-hexagonal y dimensiones variables. Además, se observa que las plaquetas se superponen entre sí, dando lugar a la formación de líneas de *Moiré*. De este modo, se intuyen distribuciones hexagonales de contrastes con distintas dimensiones debido a la superposición. La FFT (*Fast Fourier Transform*) está constituida por un conjunto de máximos de difracción cuya distribución hexagonal gira de acuerdo con la superposición observada en la imagen.

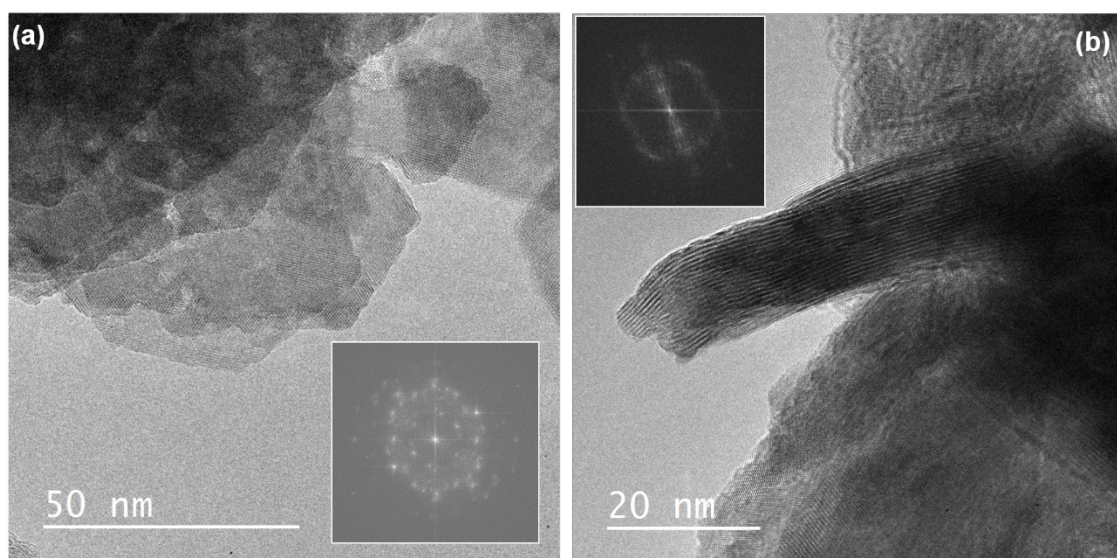


Figura 2.12 Imágenes TEM características de muestra de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ que muestran dos tipos de plaquetas presentes en el material (a) Plaquetas de morfología hexagonal y su FFT correspondiente; (b) Plaquetas de morfología alargada y su FFT correspondiente.

En la figura 2.12b, se puede ver una partícula o plaqueta alargada cuya anchura es de aproximadamente 15 nm. Puede observarse que está constituida por láminas separadas por una periodicidad promedio de 0.57 nm, que estaría de acuerdo con las reflexiones (003) que se observan a lo largo de una dirección en la FFT. El desdoblamiento de las reflexiones también refleja la superposición de estas plaquetas con orientaciones ligeramente diferentes. Un estudio más detallado en distintas zonas indica que las partículas alargadas presentan una longitud máxima en torno a 150 nm y anchura variable entre 5 y 30 nm.

El estudio mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) (figura 2.13) indica que ambos tipos de partículas son cristalinas con periodicidades que se pueden interpretar en términos de dos proyecciones, como ocurre en otras fases laminares [41], características de la celda unidad romboédrica del $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ [35], de parámetros $a_R = b_R = 0.283$ nm y $c_R = 1.653$ nm. Por una parte, en las plaquetas cuasi-hexagonales, en zonas donde no hay superposición de láminas o

bien existe pero es coherente, es decir, las láminas apiladas no están giradas; las periodicidades observadas, 0.28×0.28 nm, y la FFT correspondiente están de acuerdo con la estructura citada a lo largo del eje de zona [001] (figura 2.13a). Por lo tanto, estas plaquetas están orientadas a lo largo de la dirección perpendicular a las láminas de la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, como puede verse en la representación esquemática en la parte superior de la figura 2.13a. Por otra parte, las partículas alargadas de la figura 2.13b muestran periodicidades básicas de 0.28 nm y de 0.57 nm características de la proyección [100], es decir, paralela al apilamiento de las láminas de octaedros $[\text{CoO}_6]$ (ver representación esquemática en la parte superior de la figura 2.13b). Esta situación es similar a la que se encuentra en la bibliografía [34]. Efectivamente, el método de síntesis utilizado por Petrissans *et al* conduce a partículas más anchas. Las modificaciones introducidas en la ruta sintética parecen favorecer disminución del espesor de las partículas y conducen por tanto, a un menor número de láminas. Por otra parte, cabe destacar la presencia de defectos en las láminas. En la figura 2.13b, la periodicidad básica que se observa mayoritariamente en las reflexiones (001) es de 0.55 nm ($1/3 c_R$), aunque localmente se detectan periodicidades de 1.653 nm (c_R)

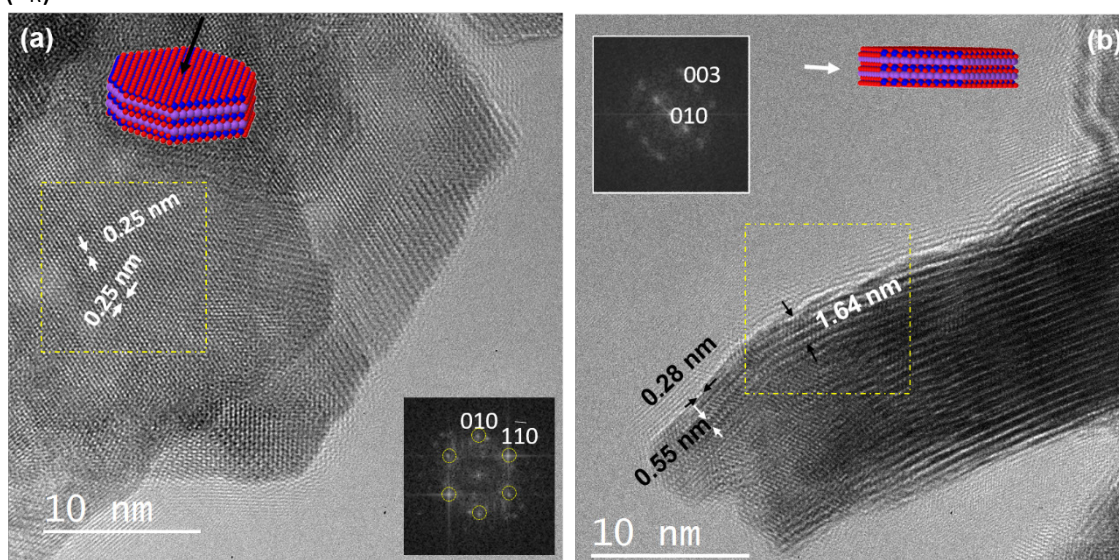


Figura 2.13 Imágenes HRTEM características de muestra de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ (a) Plaquetas de morfología hexagonal y la FFT correspondiente a la zona marcada; (b) plaquetas de morfología alargada y la FFT correspondiente a la zona marcada.

El análisis composicional semicuantitativo realizado por espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS [42]) en 20 partículas es consistente con los obtenidos por ICP-OES, obteniéndose una composición de $\text{Na}_{0.6 \pm 0.1}\text{CoO}_2$.

En el caso de las muestras dopadas con Ni, el estudio TEM de bajos aumentos indica cambios en el tamaño de las plaquetas con respecto a la muestra sin dopar. De este modo, en la figura 2.14a, donde se recoge una imagen TEM característica

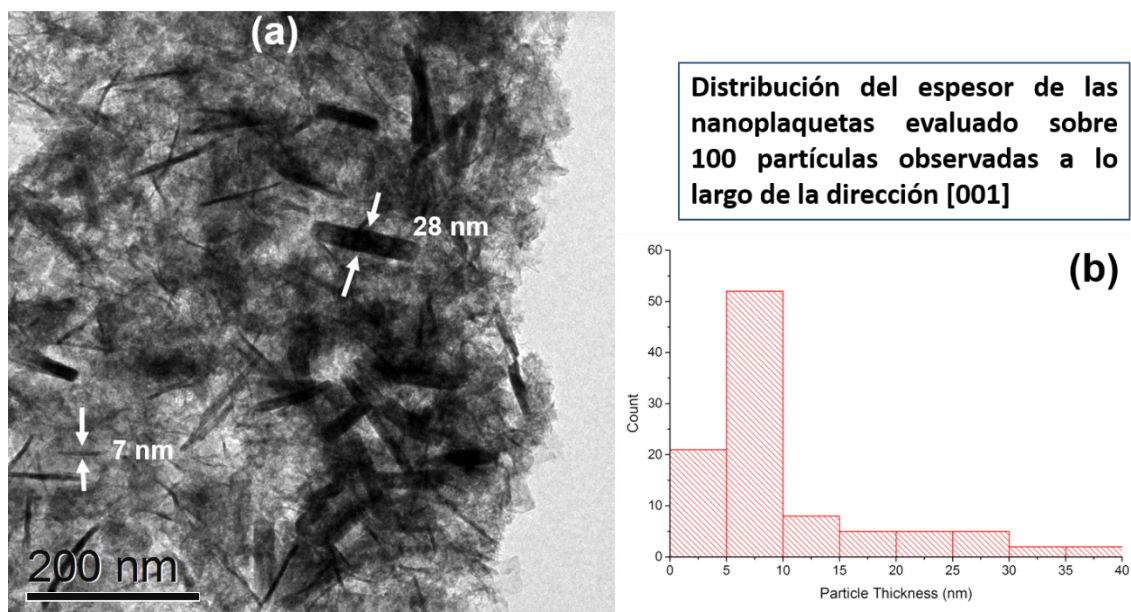


Figura 2.14 a) Micrografía TEM de una muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ en la que se observan nanoplaquetas y una matriz difusa que las envuelve. b) Histograma con la distribución de espesores de las nanoplaquetas.

de una muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$. Se observan partículas alargadas, similares a las descritas para la muestra sin dopar, pero de menor anchura, con el 70 % de las nanoplaquetas de menos de 10 nm de espesor (figura 2.14b). Dichas plaquetas se disponen sobre una matriz que, en general, ha perdido la forma cuasi-hexagonal, característica de la muestra sin dopar y que, como vamos a ver a continuación con más claridad en el estudio de alta resolución, está constituida por agregados de pequeño tamaño. Esta situación se acentúa en las muestras de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, siendo además remarcable la disminución o paulatina

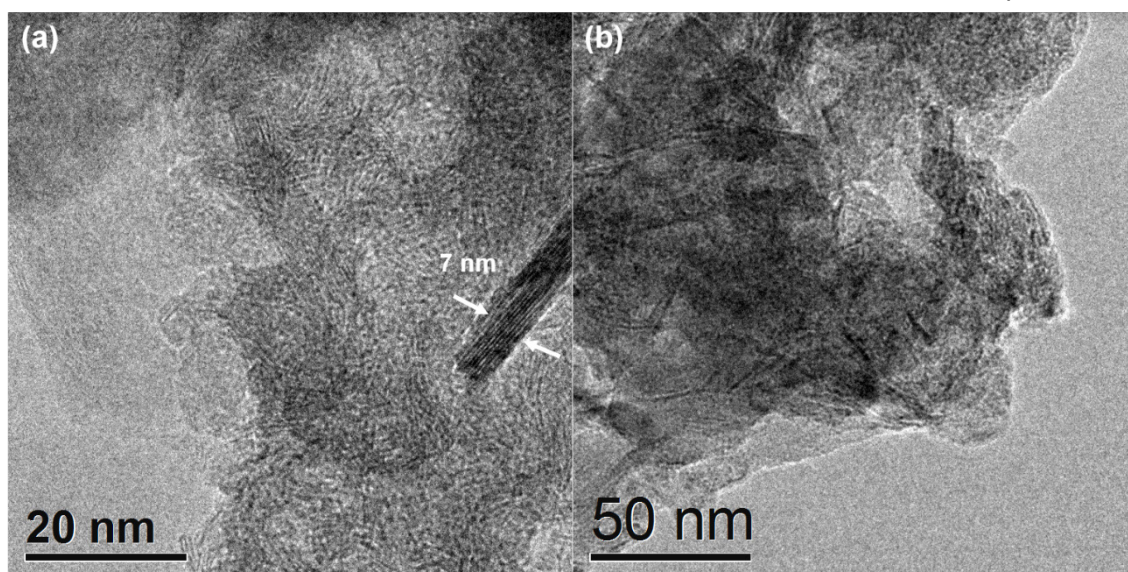


Figura 2.15 Micrografías TEM de dos muestras de composición nominal a) $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ y b) $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

desaparición de partículas orientadas a lo largo de la dirección [010] al aumentar el contenido en Ni (figura 2.15). Para estas composiciones todos los espesores de partícula observados son menores de 7 nm.

La caracterización microestructural mediante HRTEM pone de manifiesto que, en todas las composiciones indicadas, la matriz está constituida por partículas muy pequeñas (tamaño promedio < 5 nm) rotadas entre sí, como se observa en la imagen HRTEM (figura 2.16a), y su FFT correspondiente, característica de la muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. La asociación de estas pequeñas partículas, que en adelante denominaremos nanocopos, explica los agregados observados SEM. Además, las distancias interplanares, 0.28×0.28 nm, están de acuerdo, de nuevo, con la celda unidad característica de la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ a lo largo del eje de zona [001]. En cuanto a las partículas orientadas a lo largo de la dirección [010], es decir dispuestas perpendicularmente a las nanoplaquetas que conforman la matriz, las imágenes de alta resolución (figura 2.16b) revelan la presencia de láminas con periodicidades características de 0.28×0.56 nm. Es importante resaltar que existe cierta variación en las distancias interlaminares medidas en distintas partículas o incluso dentro de la misma partícula. Esto podría estar relacionado con diferentes grados de ocupación del espaciado entre planos CoO_2 , distintos grados de hidratación de los mismos o con relajaciones estructurales debidas al tamaño nanométrico de las partículas. La correspondiente FFT evidencia el apilamiento de las láminas a lo largo del eje c de la celda $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

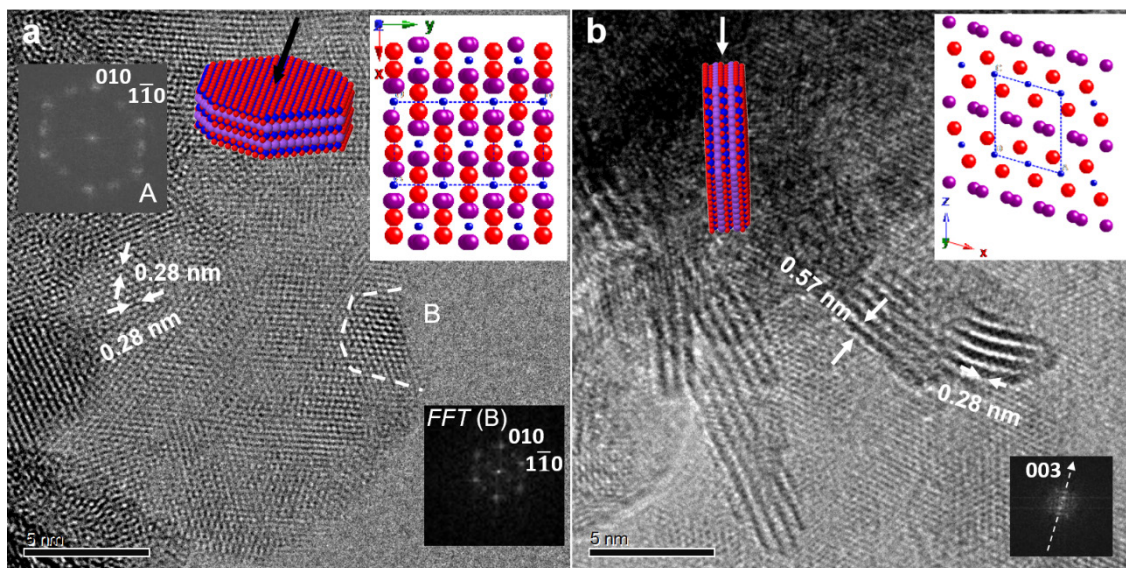


Figura 2.16 Micrografías de HRTEM de nanocopos en una muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$: (a) Partículas orientadas a lo largo del eje de zona [001]; en los recuadros se recogen en (A) la transformada de Fourier (FFT) global de toda la imagen y en (B) la del área marcada con línea discontinua. (b) Partículas orientadas a lo largo del eje de zona [010], en el recuadro está dibujada la FFT de una de las partículas. Se han dibujado también representaciones de la estructura y de las nanopartículas con la orientación adecuada en cada caso. Morado: Na, azul: Co y Ni, rojo: O.

Además, es importante destacar que, de acuerdo con la menor anchura de las partículas a lo largo del eje de zona [100], el número de láminas disminuye al aumentar el contenido en Ni. Efectivamente, se trata de partículas extremadamente delgadas, de 2-5 láminas, con espesores en el rango de 1.5-3 nm, muy próximo al objetivo de delaminación total que se propuso para este trabajo. En la figura 2.17 se muestra un conjunto de imágenes representativas de la composición nominal $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, en distintas zonas, donde se observa con claridad esta situación de pequeño tamaño de partícula en plaquetas con distinta orientación. Cabe destacar la presencia de plaquetas orientadas a lo largo de [100] de dimensiones en torno a 3 nm (figura 2.17a), así como la presencia de dos, tres y cuatro láminas en las figuras 2.16b, c y d, respectivamente, en plaquetas orientadas a lo largo de la dirección [001]. Debido a la relación de aspecto entre las longitudes basales y el espesor de estos nanocopos, la mayoría de las nanopartículas están orientadas a lo largo de esta dirección.

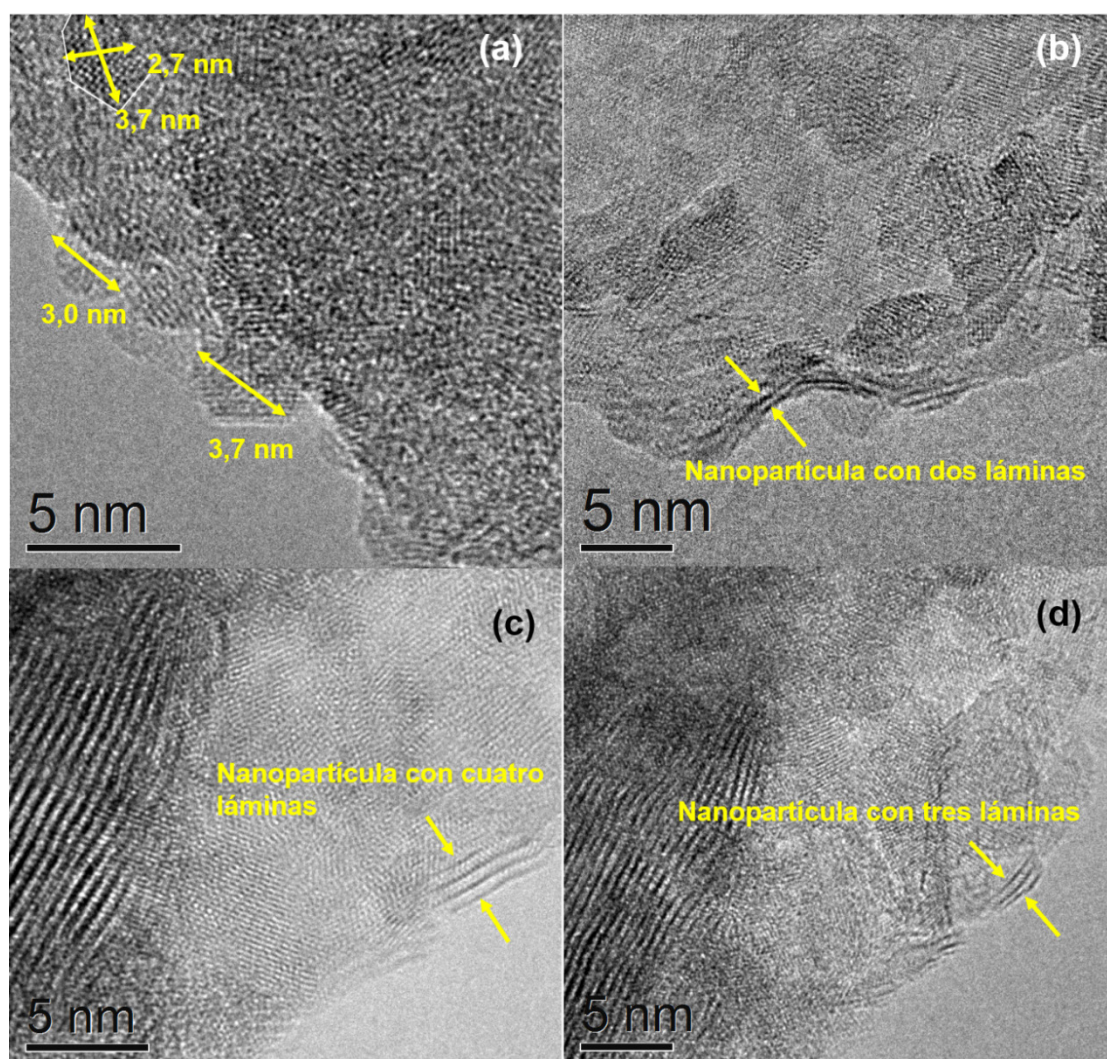


Figura 2.17 Micrografías de distintas muestras dopadas con Ni en las que se pueden ver ejemplos de nanopartículas constituidas por unas pocas láminas, próximo al objetivo de delaminación total en un método de síntesis directo

El menor tamaño de partícula observado tanto en las plaquetas orientadas a lo largo de ambos ejes de zona [001] y [100] está de acuerdo con la información suministrada por el estudio mediante RX. Por otra parte, conviene mencionar que aunque la caracterización mediante HRTEM está de acuerdo con la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ ($R\bar{3}c$), tal y como sugiere la DRX, no se puede descartar la presencia de otros politipos del sistema Na_xCoO_2 , como $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ ($R\bar{3}c$: $a = b = 2.812$, $c = 16.732$) [5] que, como consecuencia del pequeño tamaño de partícula, que rompe el orden a largo alcance, no es fácil de detectar. De este modo, la aglomeración de partículas de la matriz (figura 2.17a), así como el escaso número de láminas de las partículas (figura 2.17b-d), impide determinar la simetría en el apilamiento entre planos CoO_2 que, como se dijo en la introducción, es la única diferencia entre politipos del sistema.

Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de níquel añadida inicialmente y la cantidad de plaquetas de menor tamaño o nanocopos parecen ser directamente proporcionales. En la tabla 2.2 se recogen los resultados del análisis semicuantitativo realizado por EDS en muestras de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. Para una sustitución nominal del 30 % en Ni, se observan diferencias claras entre la composición de las partículas de mayor tamaño (“plaquetas” en la tabla) y las de menores dimensiones (“nanocopos” en la tabla) con un contenido en Ni del 13 y del 42 %, respectivamente. Esto parece indicar que la incorporación del dopante en la estructura madre $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ promueve la ruptura de las plaquetas dando lugar a la estabilización de menores tamaños de partícula. En el caso de la muestra con un grado de sustitución nominal del 50 %, el análisis EDS da como resultado una composición homogénea del 47 % en Ni. En cuanto al contenido en Na, el análisis químico local parece indicar que existe menor contenido en este elemento en las partículas de menor tamaño.

Tabla 2.2 Resultados de los análisis químicos locales por EDS de muestras de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. El valor obtenido es la media de los resultados obtenidos en más de 10 zonas características

Muestra	Relación Ni:Co (%)	Contenido en Na
$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ Nanocopos	$42 \pm 5 \%$	0.4 ± 0.2
Plaquetas	$13 \pm 7 \%$	0.5 ± 0.2
$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (Nanocopos)	$47 \pm 3 \%$	0.4 ± 0.2

Del conjunto de estos resultados, puede concluirse que el Ni se incorpora en la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Esta introducción de Ni no se produce de manera lineal con la composición nominal del sistema y produce un efecto inmediato en el tamaño de partícula de las muestras. Los nanocopos de menor tamaño presentan mayores contenidos en Ni que las plaquetas más grandes. Al aumentar la composición nominal de Ni, aumenta la proporción de nanocopos. Al llegar a una

composición de 50 % de Ni, prácticamente el total de las partículas son nanocopos con una composición próxima a la composición nominal. Superada este valor, se produce segregación de fases secundarias.

3.2.1.2 $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_2$, $B = \text{Cu}, \text{Mn}$

A pesar de que, según lo discutido en el estudio mediante DRX, las muestras dopadas con Cu y Mn no son puras, la caracterización por microscopía electrónica revela, de nuevo, que la incorporación de dopante conduce a la estabilización de una matriz constituida por nanocopos de pequeño tamaño, orientados preferentemente a lo largo del eje de zona [100], y plaquetas de mayor tamaño orientadas tanto a lo largo del eje de zona [001] como [100]. En la figura 2.18 se muestran imágenes TEM representativas de las muestras de composición nominal $\text{Na}_x\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_2$. Si se sigue aumentando la cantidad de cobre añadida al medio de reacción, la proporción de nanocopos no aumenta al aumentar, si no que

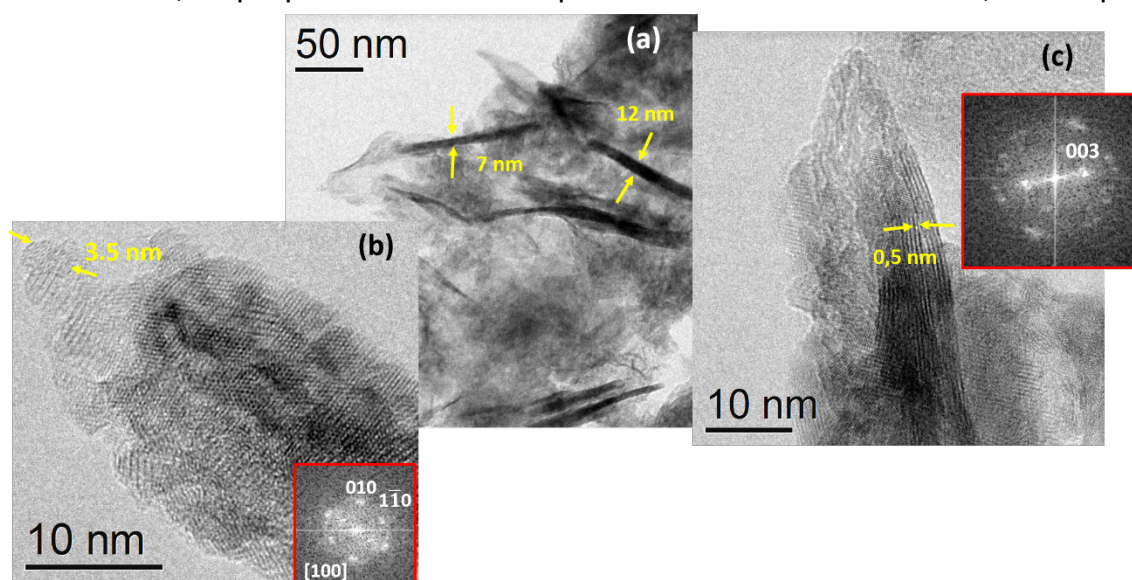


Figura 2.18 (a) Micrografía de una muestra con composición nominal $\text{Na}_x\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$; (b) Detalle donde se observan nanocopos orientados a lo largo de la dirección [100] y (c) Nanoplaqueta orientada a lo largo de la dirección [001] donde se observa un espaciado entre láminas correspondiente a la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

parece mantenerse relativamente constante. Esto concordaría con los datos obtenidos por DRX, en los que se observa un aumento en la intensidad de los máximos de la fase CuO al aumentar la cantidad de Cu añadido

El análisis por EDS de las muestras dopadas con Cu, presenta un comportamiento similar al observado en el sistema sustituido con Ni. Las partículas de menor tamaño parecen incorporar un mayor porcentaje de Cu que las plaquetas más extensas. El contenido en Na también parece comportarse de la misma manera que en el caso anterior. Los nanocopos parecen intercalar una menor cantidad de Na que las nanoplaquetas más grandes.

La morfología y tamaño de partícula de las muestras dopadas con Mn es, de nuevo, similar a los casos anteriores (figura 2.19). Los nanocopos de tamaño muy reducido (< 5 nm) coexisten con plaquetas más extensas donde se observa el

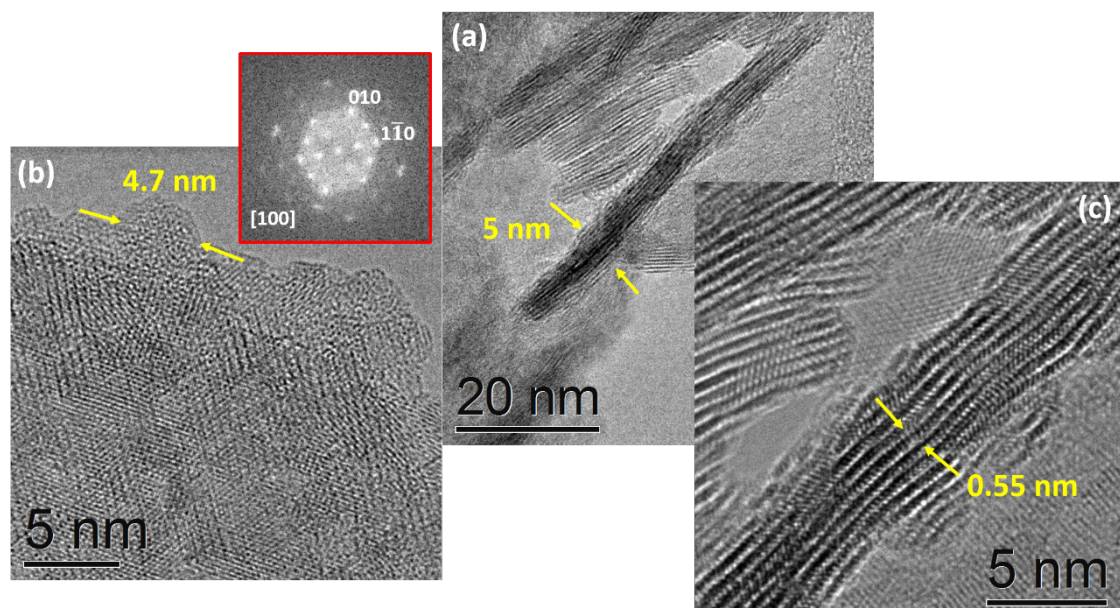


Figura 2.19 (a) Micrografía de una muestra con composición nominal $\text{Na}_x\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$; (b) Detalle donde se observan nanocopos orientados a lo largo de la dirección $[100]$ y (c) Nanoplaqueta orientada a lo largo de la dirección $[001]$ donde se observa un espaciado entre láminas correspondiente a la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$.

espaciado entre las láminas que forman la estructura. La principal diferencia, además de no poder evitar la segregación de óxidos de manganeso como fases secundarias, es la gran dispersidad en los resultados del análisis composicional local por EDS. En este caso, la composición media obtenida corresponde con la composición nominal ($\text{Na}_x\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, en el caso de la muestra de la figura 2.19), pero existe una gran variabilidad dependiendo de la zona analizada e independiente de la morfología de las partículas. Esto puede ser debido a la presencia de las fases laminares de los óxidos de manganeso detectados en DRX recubriendo ciertas zonas de la muestra.

A partir de los datos de caracterización hasta ahora mostrados podemos concluir que se ha conseguido estabilizar fases del tipo Na_xCoO_2 con un número pequeño de láminas, entre 2 y 10, tanto para la composición Na_xCoO_2 como para el sistema dopado con Ni ($\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$). La caracterización mediante difracción de RX pone de manifiesto que el dopaje con Ni no muestra segregación de otras fases secundarias. Además, la caracterización mediante SEM y TEM sugiere la disminución del tamaño de las partículas obtenidas a medida que aumenta la incorporación de Ni. En este contexto, se seleccionó este sistema para obtener información de la distribución atómica local y del estado de oxidación del Co y del Ni, en las muestras de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_x\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$,

$\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Para ello se utilizó un microscopio electrónico con corrección de aberración en sonda (JEOL ARM 200 cFEG) (ver Anexo I).

3.2.1.3 Microscopia electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) y espectroscopia por pérdida de energía de los electrones en modo espectro imagen en el sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x=0, 0.3, 0.5$)

La microscopia electrónica de transmisión en modo barrido (STEM) es especialmente útil cuando se trabaja en microscopios electrónicos con corrección de aberración en la lente condensadora [43]. De este modo, se puede obtener un haz muy fino, del tamaño de las columnas atómicas, que permite obtener información con resolución atómica. Es posible obtener información estructural y composicional de la muestra a través del uso de distintos detectores (ver Anexo I). Mediante la obtención simultánea de imágenes de alto ángulo anulares de campo oscuro (HAADF) y anulares de campo claro (ABF) se puede obtener información completa de la distribución de los elementos tanto pesados como ligeros presentes en la muestra. En las imágenes HAADF con resolución atómica, las columnas atómicas se resuelven como contrastes brillantes sobre un fondo oscuro. Como dicho contraste depende del número atómico Z (ver Anexo I), la técnica tiene gran potencial para identificar y estudiar la distribución de los elementos pesados en una muestra. Para poder distinguir elementos pesados con distinto Z , es necesario que exista una diferencia entre ellos de en torno a 20 unidades. Por otra parte, cuando en las muestras hay elementos pesados y ligeros, la ausencia de contraste de estos últimos hace difícil su identificación. Sin embargo, en las imágenes ABF es posible visualizar simultáneamente elementos ligeros y pesados, obteniéndose contrastes oscuros sobre fondo blanco [44, 45]. En el caso del sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, los elementos pesados son Co ($Z = 27$) y Ni ($Z = 28$), por lo que en las imágenes HAADF aparecerán como contrastes brillantes. Como sólo difieren en una unidad de Z , no será posible diferenciar su posición por contraste en Z . Los elementos ligeros Na ($Z = 11$) y O ($Z = 16$) no se visualizarán en las imágenes HAADF por lo que se llevó a cabo la adquisición simultánea de imágenes HAADF y ABF.

En la figura 2.20a y b se muestran dos imágenes de bajos aumentos, HAADF y ABF, representativas de una partícula orientada a lo largo de $[100]$ correspondientes a una muestra de composición nominal $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$. En la imagen HAADF de alta resolución (figura 2.20c) se identifican contrastes brillantes que definen periodicidades de 0.28 y 1.6 nm, de acuerdo con las correspondientes a la celda $R\bar{3}m$ de la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ a lo largo del eje de zona $[100]$. Los contrastes brillantes observados pueden identificarse como columnas constituidas, mayoritariamente, por átomos de Co ($Z = 27$). De acuerdo con lo esperado, atendiendo a la diferencia de Z , no hay diferencias en el contraste

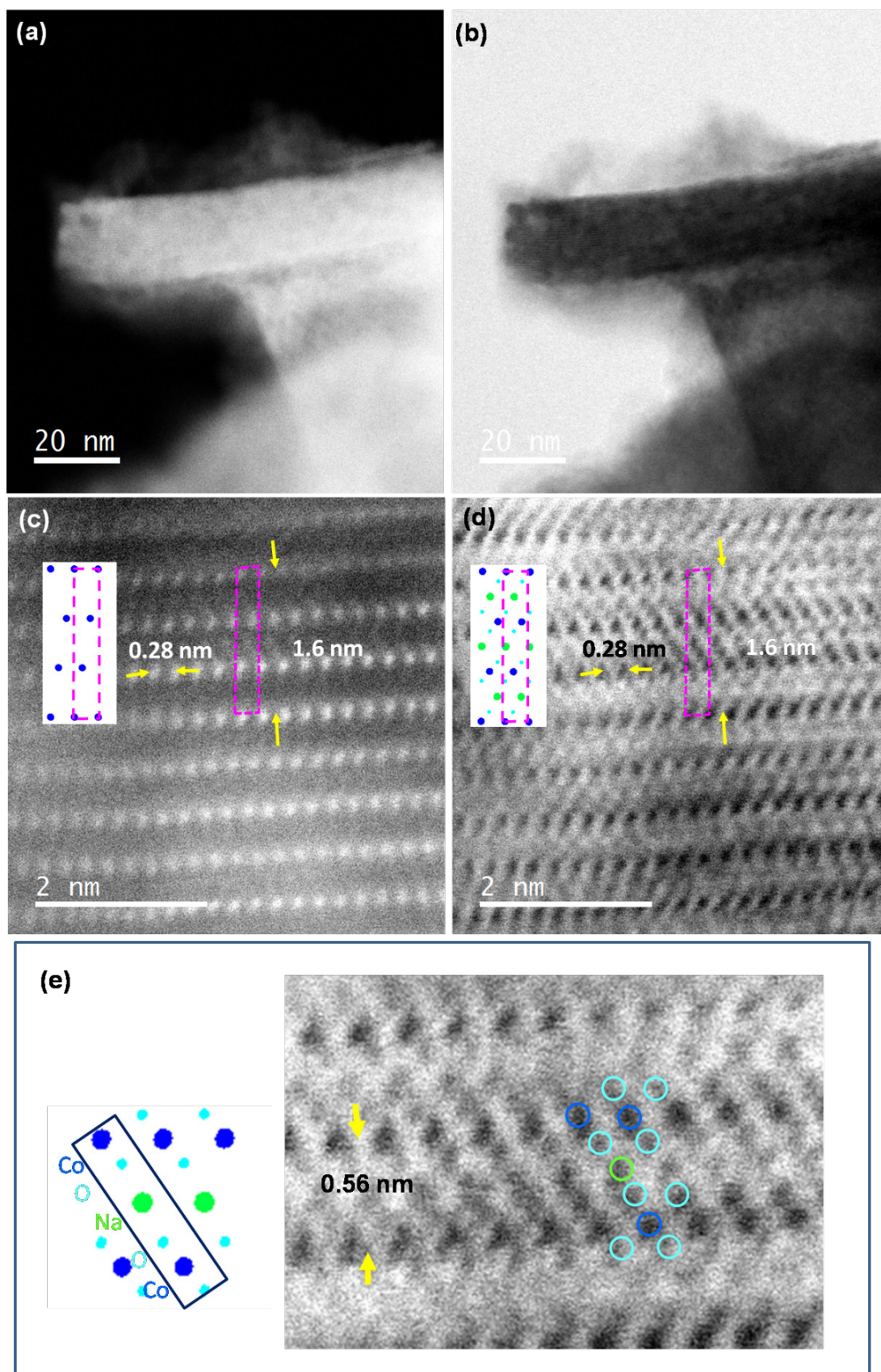


Figura 2.20 Imágenes de STEM características de una muestra con composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$. (a) Imagen HAADF de bajos aumentos, (b) imagen ABF de bajos aumentos (c) Imagen HAADF con resolución atómica, (d) imagen ABF con resolución atómica, (e) detalle ampliado de la imagen d con las posiciones atómicas correspondientes a la estructura $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ superpuestas.

brillante de las columnas atómicas, por lo que los cationes Co y Ni no se distinguen en la imagen HAADF. Como quiera que la difracción de RX y los datos de TEM convencional no sugieren diferencias apreciables en cuanto a la estructura media y microestructura de las muestras dopadas con Ni, cabe esperar que el Ni ($Z=28$) se encuentre distribuido al azar en las columnas de Co. Para mayor claridad, en el recuadro de la figura 2.20c, se muestra el modelo esquemático correspondiente a las posiciones de Co y Ni distribuidas al azar en la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ $R\bar{3}m$. De cualquier modo, para confirmar esta información, es necesario un estudio composicional columna a columna atómica. Por otra parte, en la imagen ABF de alta resolución (figura 2.20d), adquirida de forma simultánea con la imagen HAADF, las posiciones brillantes que acabamos de describir (ver imagen HAADF), correspondientes al Co y al Ni, aparecen con contraste oscuro. Además, entre estos contrastes aparecen otros más difusos en escala de grises correspondientes a las posiciones de los átomos ligeros, Na y O. Se pueden observar cuatro contrastes grises entorno a las posiciones Co/Ni que, de acuerdo con el modelo de la celda $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ $R\bar{3}m$ en esta proyección, corresponderían con los átomos de oxígeno ecuatoriales de los octaedros $[\text{CoO}_6]$ que comparten aristas. El contraste gris en la posición central entre las capas (CoO_2) puede asignarse de acuerdo con el modelo de la estructura, el Na interlaminar. Esto se puede apreciar con mayor claridad en el detalle ampliado representado en la figura 2.20e, en donde, de forma esquemática, se ha superpuesto la estructura del politipo $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Es importante destacar que los contrastes correspondientes al sodio no se observan en toda la partícula. Este hecho podría estar relacionado, en primer lugar, con la baja estabilidad de la muestra bajo el haz de electrones, pero también con la existencia de una distribución heterogénea del mismo. De hecho, hay que recordar que el estudio HRTEM ponía de manifiesto la presencia de defectos y variaciones locales en el espaciado interlaminar.

La aparente baja calidad de las imágenes se debe a la extrema inestabilidad de las muestras bajo el haz de electrones, incluso a voltajes bajos (80 kV). De hecho, esta inestabilidad aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, haciendo difícil la obtención de imágenes con resolución atómica, tanto en nanoplaquetas orientadas a lo largo del eje de zona $[100]$ con menor número de láminas de las que aparecen en la figura 2.17, como en los nanocopos o nanoplaquetas orientadas a lo largo del eje de zona $[001]$.

Para comprobar si efectivamente los contrastes más brillantes de la imagen HAADF (figura 2.20c) corresponden con columnas atómica de Co y Ni, se realizó el análisis composicional columna a columna atómica mediante EELS (espectroscopia de pérdida de energía de los electrones) en modo espectro

imagen, SI, obteniéndose mapas de composición (ver Anexo I). De este modo, se adquirió una nueva imagen HAADF de la partícula en las condiciones adecuadas para el SI (Figura 2.21a). A continuación, se seleccionó una zona de la misma (marcada en la imagen) para adquirir los espectros EELS en cada posición de barrido. Debido a las distintas energías a las que aparecen los bordes de absorción de los elementos presentes, O (O-K \sim 530 eV), Co-L_{2,3} (Co-L₂ \sim 779eV; Co-L₃ \sim 794eV), Ni-L_{2,3} (Ni-L₂ \sim 855eV; Ni-L₃ \sim 872eV) y Na (Na-K: 1072eV), para realizar su análisis simultáneo se utilizó una dispersión en energía de 0.5 eV. En la figura 2.21b, se muestra la imagen HAADF adquirida simultáneamente con los espectros EELS. La suma de todos los espectros EELS se representa en la figura 2.21c. En dicho espectro suma, aparecen los bordes característicos O-K, Co-L_{2,3}, Ni-L_{2,3} y Na-K, confirmando la presencia de todos los elementos en el área seleccionada. A pesar de ello, hay que destacar la pequeña intensidad de las señales correspondientes al Ni y, en especial, al Na. En cuanto al Ni, hay que recordar que, conforme con el estudio mediante EDS (Tabla 2.2), las plaquetas de mayor tamaño presentan un mayor porcentaje en Co que en Ni. Por otra parte, en cuanto al Na, es bien conocida su elevada movilidad, lo que facilita su salida bajo el haz de electrones. Además, tampoco se puede descartar que la distribución de Na no sea homogénea en el material. Teniendo en cuenta que el proceso de obtención del SI conlleva un cierto tiempo (aproximadamente un minuto y medio) y que, además, se ha realizado tras llevar a cabo el correspondiente estudio en modo imagen, HAADF y ABF, no resulta extraño que el Na haya ido saliendo del espacio interlaminar lo que conduciría a una disminución en la intensidad de la señal característica.

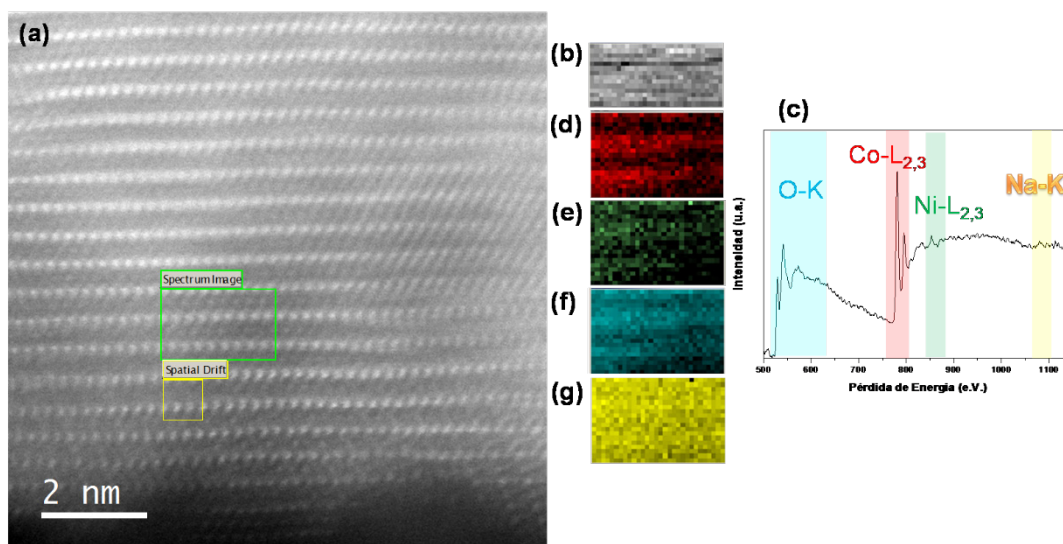


Figura 2.21 (a) Imagen HAADF correspondiente a la muestra de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$; (b) imagen HAADF adquirida simultáneamente con el espectro EELS; (c) espectro suma; (d) mapa químico correspondiente al borde L_{2,3} del Co; (e) mapa químico correspondiente al borde L_{2,3} del Ni; (f) mapa químico correspondiente al borde K del O y (g) mapa químico correspondiente al borde K del Na.

De cualquier modo, seleccionando cada borde de energía (ver Anexo I) se obtienen los mapas químicos correspondientes a cada uno de los elementos presentes. Así, en las figuras 2.21d-g, se presentan los mapas correspondientes a los elementos O, Co, Ni y Na, respectivamente. En primer lugar, hay que destacar el carácter ruidoso de los mismos que conduce a la pérdida de resolución atómica. Aun así, es posible identificar en los mapas químicos, obtenidos a partir de las señales Co-L_{2,3} (figura 2.21e) y Ni-L_{2,3} (figura 2.21f), que ambos cationes se encuentran en posiciones idénticas. Además, en la figura 2.21d podemos ver cómo el oxígeno se encuentra bordeando las posiciones de Co/Ni de acuerdo con la información suministrada por las imágenes ABF y en coherencia con el modelo característico de estas fases laminares. En cuanto a la distribución del Na, si bien cabría esperar que el mapa químico mostrase intensidad en el espacio interlaminar, el mapa químico real (figura 2.21g) es muy ruidoso y no se puede extraer esta conclusión. En este punto, es importante recordar la débil intensidad del borde Na-K y, también, destacar que una vez finalizada la adquisición del espectro imagen, pudimos comprobar el enorme deterioro experimentado por la zona estudiada (véase la parte derecha de los espectros la figura 2.21a). Este hecho justifica, en general, el carácter ruidoso de todos los mapas y, más aún, el correspondiente al sodio debido a su elevada movilidad.

Para intentar disminuir el daño provocado por la sonda electrónica y así poder mejorar la calidad del espectro imagen, se procedió a trabajar a menores voltajes de aceleración: 120 eV y 80 eV. En ninguno de los casos se pudo evitar la degradación de la muestra. Una situación similar se encontró en el caso de la muestra de composición nominal Na_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂

Como se discutió anteriormente, al aumentar la concentración de Ni disminuye el tamaño de partícula y, por ello, resulta difícil encontrar partículas grandes dispuestas a lo largo del eje de zona [100]. Efectivamente, la muestra de composición nominal Na_{0.6}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂ está, mayoritariamente, constituida por partículas, mutuamente rotadas entre sí, muy pequeñas y delgadas orientadas a lo largo del eje de zona [001]. Estas partículas son mucho más sensibles bajo el haz de electrones y ha sido imposible obtener un espectro-imagen sin que se destruya completamente el área barrida o escaneada. A modo de ejemplo, en la figura 2.22a se muestra una imagen HAADF representativa de la situación más habitual encontrada en esta muestra. En ella podemos ver un conjunto de partículas de dimensiones por debajo de 5 nm con orientaciones ligeramente diferentes pero muy próximas a la [001]. En la imagen, se señalan las periodicidades y la FFT correspondiente a un nanocopo orientado a lo largo de dicha dirección. En la Figura 2.22b se muestra una partícula aislada a lo largo del eje de zona [122], girada 10 ° en torno a x con respecto a la orientación [001]. Por

otra parte, conviene recordar que a lo largo de la proyección [001] las columnas atómicas de Na y Co (o Co/Ni) solapan (ver representación esquemática en figura 2.22) por lo que esta proyección no aportaría información en cuanto a la distribución de los elementos.

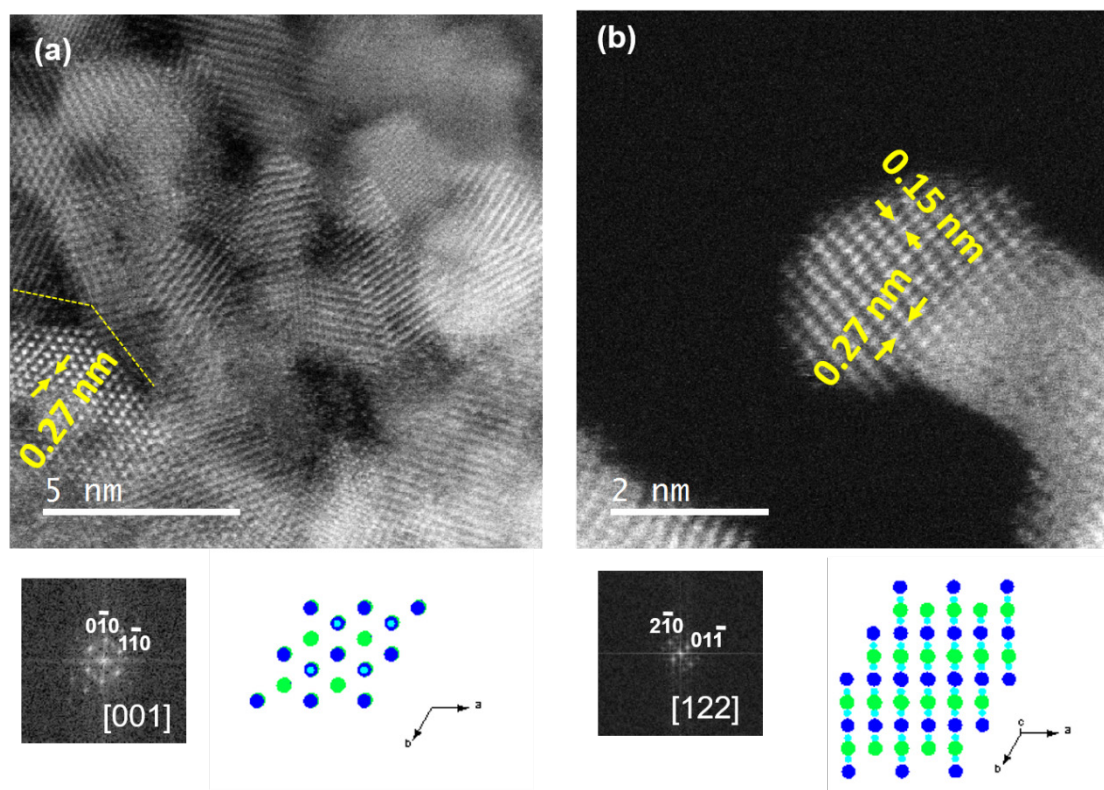


Figura 2.22 (a) Imagen HAADF representativa de la muestra de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ en la que son visibles un conjunto de nanocopos. En la parte inferior se muestra la FFT del nanocopo señalado y el modelo estructural esquemático correspondiente. (b) Imagen HAADF correspondiente a una partícula aislada en la misma muestra a lo largo del eje de zona [122]. En la parte inferior se muestra la FFT del nanocopo señalado y el modelo estructural esquemático correspondiente.

3.2.1.4 Determinación del estado de oxidación de los cationes Co y Ni mediante EELS

La posición de los bordes de absorción de los elementos de transición es sensible a su estado de oxidación (ver Anexo I). A medida que aumenta el estado de oxidación del metal, las líneas blancas (L_3 y L_2) se desplazan hacia valores mayores en energía. Además, la relación de intensidades entre estas líneas, L_3/L_2 , es también característica para cada estado de oxidación [47]. En este trabajo se han utilizado ambos métodos para la determinación del estado de oxidación de los metales de transición presentes en el material.

Desde el punto de vista experimental, se ha trabajado a 80 kV para minimizar el daño de las muestras. Además, se han evaluado dos formas de adquisición de los espectros, puntual y espectro-línea, con objeto de determinar las mejores condiciones para evitar la reducción del estado de oxidación tanto del Co como

del Ni. Dicho estudio puso de manifiesto que, mediante la adquisición de espectros-línea se evita o disminuye el riesgo de reducción de la muestra, ya que se escanea el haz posición a posición durante periodos muy cortos de tiempo (en torno a 0.5 segundos en cada punto) a lo largo de una línea. Por otra parte, al ir acumulando espectros, se obtiene una buena relación señal-ruido necesaria para el estudio del estado de oxidación. Este análisis se ha realizado para las composiciones nominales $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. Asimismo, en las muestras dopadas, los espectros se adquirieron en las partículas más pequeñas, en las que la relación de Ni aumenta (ver tabla 2.2).

Las señales Co $L_{2,3}$ y Ni $L_{2,3}$ se adquirieron con una dispersión en energía de 0.25 eV. Además, para evitar ambigüedades en la posición de las líneas, simultáneamente a la adquisición de las señales, se adquirió siempre el máximo de pérdida cero gracias al modo Dual EELS (ver Anexo I).

Por otra parte, para poder estimar el estado de oxidación en las muestras es necesario el uso de muestras de referencia en las que el estado de oxidación del Co y del Ni sea conocido. En este trabajo, se han utilizado como patrones de Co los siguientes óxidos: CoO (Co^{2+}), LaCoO_3 (Co^{3+}) y Ba_2CoO_4 (Co^{4+}). Los óxidos LaCoO_3 y Ba_2CoO_4 se sintetizaron utilizando el método cerámico siguiendo las referencias recogidas en [48]. El problema de este último patrón, Ba_2CoO_4 , es el solapamiento de las líneas $L_{3,2}$ con los bordes de absorción $M_{4,5}$ del Ba. El resto de fases que estabilizan Co(IV), presentan la desventaja de que esta especie se encuentra en un entorno de coordinación distinto al octaédrico. El entorno de coordinación del cobalto en el patrón de Co(IV) debe ser octaédrico o cúbico para que la energía de desdoblamiento del campo cristalino sea equiparable, de manera que el estado de spin de las muestras y del patrón sea el mismo. Esto se debe a que, si bien el borde de absorción del oxígeno se ve más afectado por esta situación, la línea de absorción del Co y la relación $I(L_3/L_2)$ variarían lo suficiente como para no ser comparables [49]. Una especie que cumpliría estas condiciones es el CoSi_2 ; sin embargo no se ha conseguido encontrar ningún método de síntesis de esta especie que no implique el uso de métodos físicos como CVD.

En la figura 2.23 se muestran 3 espectros suma representativos, para cada una de las composiciones, adquiridos a lo largo de líneas de aproximadamente 3 nm, con un tiempo total de adquisición de cerca de 1.5 min, analizando cada 0.04 nm. En todos los casos, se observan los bordes de absorción correspondientes al O-K, Co- $L_{2,3}$ y Na-K, en este último caso con menor intensidad debido a los problemas ya citados. En las muestras dopadas también aparecen la señal Ni- $L_{2,3}$ correspondiente.

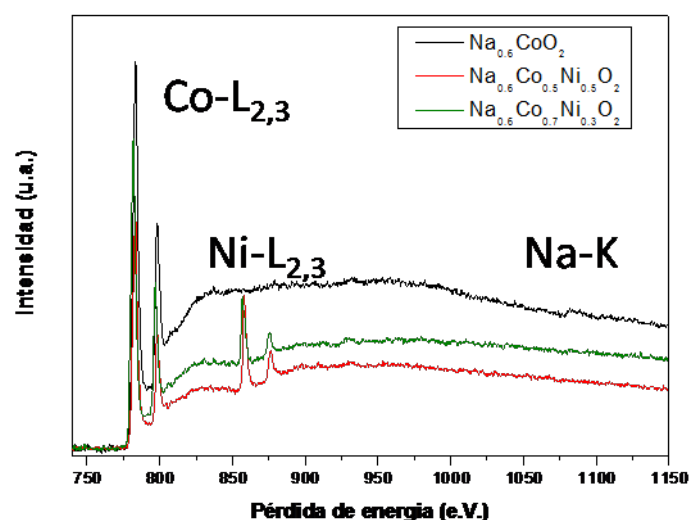


Figura 2.23 Espectros suma calibrados correspondientes a tres espectros-líneas adquiridos en las muestras de composición nominal $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$.

Por otra parte, se observa que un ligero desplazamiento del espectro correspondiente a la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ con respecto a las otras dos, es decir, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, lo que sugiere diferencias tanto en el estado de oxidación del Co como del Ni.

Para poder estimar el estado de oxidación del Co se comparó cada uno de los espectros anteriores con los de los patrones de Co. Dicha comparación se muestra en la figura 2.24, en la que puede observarse cómo la señal de Co en las muestras $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ (figura 2.24a) y $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (figura 2.24b) se encuentra entre las referencias LaCoO_3 (Co^{3+}) y Ba_2CoO_4 (Co^{4+}), lo que sugiere la presencia de Co^{3+} y Co^{4+} . En este punto, hay que volver a destacar que las señales del Ba ($\text{Ba-M}_{4,5}$: $\text{Ba-M}_4 \sim 796$ eV; $\text{Ba-M}_5 \sim 781$ eV) y del Co ($\text{Co-L}_{2,3}$: $\text{Co-L}_3 \sim 779$ eV; $\text{Co-L}_2 \sim 794$ eV) están muy próximas en energía y, además, la señal del Ba es mucho más intensa que la del Co, lo que hace más complicada la identificación. A pesar de ello, es posible distinguir las líneas L_2 y L_3 del Co, especialmente la L_3 , haciendo posible la comparación. Una situación diferente se encontró en el caso de la muestra $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$. Como puede observarse en la figura 2.24c el borde $L_{2,3}$ del Co se encuentra claramente desplazado hacia la izquierda con respecto a las muestras anteriores, situándose entre los patrones CoO (Co^{2+}) y LaCoO_3 (Co^{3+}), lo que indica la presencia de Co^{2+} y Co^{3+} . Para mayor claridad, en la figura 2.24d se han representado conjuntamente las señales $\text{Co-L}_{2,3}$ de las tres muestras. En ella, podemos observar cómo la señal en las muestras $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

aparece, aproximadamente, en la misma posición mientras que se desplaza hacia la izquierda en la composición $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$.

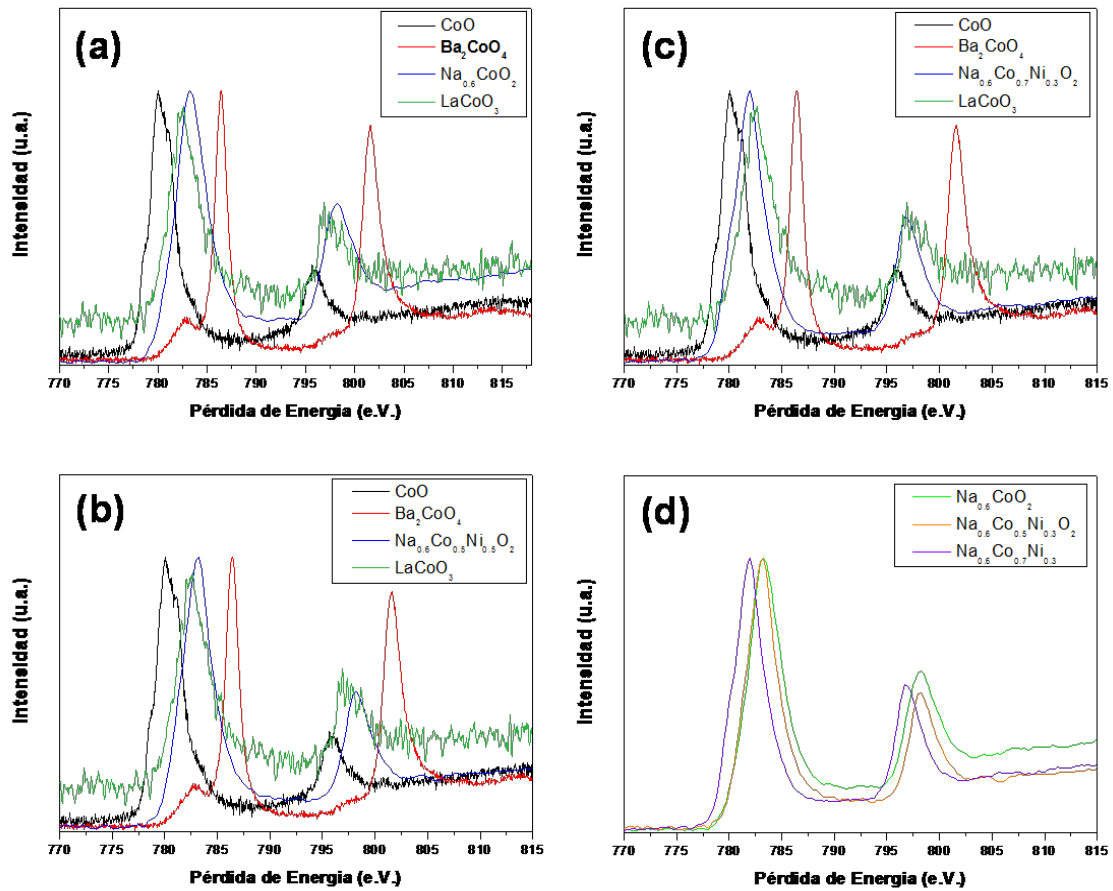


Figura 2.24 (a) Comparación de la señal $\text{Co-L}_{2,3}$ de la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ con los patrones de Co(II) , Co(III) y Co(IV) ; (b) comparación de la señal $\text{Co-L}_{2,3}$ de la muestra $\text{Na}_x\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ con los patrones de Co(II) , Co(III) y Co(IV) ; (c) comparación de la señal $\text{Co-L}_{2,3}$ de la muestra $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ con los patrones de Co(II) , Co(III) y Co(IV) ; (d) comparación de las señales $\text{Co-L}_{2,3}$ de las tres muestras objeto de estudio.

Alternativamente, en el caso de las muestras $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y $\text{Na}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ se ha calculado la relación de intensidades entre las líneas L_3 y L_2 para estimar el estado de oxidación del Co. En la tabla 2.3 se muestra la relación experimental para los espectros de la figura 2.24a y b junto con las relaciones características de los patrones LaCoO_3 (Co(III)) y CoO (Co(II)). No es posible calcular esta relación para el patrón de Co(IV) ya que, como se ha comentado, las líneas $\text{Co-L}_{2,3}$ y $\text{Ba-M}_{4,5}$ están muy próximas en energía y el solapamiento de las mismas conduciría a resultados erróneos. Dada la dificultad encontrada para preparar una muestra que no contenga Ba y que sólo presente Co(IV) sin trazas de Co(III) , se ha procedido a utilizar el patrón bibliográfico, CoSi_2 , descrito por Z. L. Wang *et al* [50] y ampliamente utilizado en el estudio del estado de oxidación del Co en la bibliografía [51]. De este modo, hemos interpolado los datos experimentales relativos a la relación $I(\text{L}_3/\text{L}_2)$ de nuestros patrones de Co(II) y Co(III) en la gráfica $I(\text{L}_3/\text{L}_2)$ vs estado de oxidación del Co determinada por Z. L. Wang *et al* [50] (ver

figura 2.25). El buen acuerdo obtenido permite la comparación de la relación de intensidades correspondientes a las muestras. Considerando el error experimental, las relaciones 2.5 ± 0.1 y 2.6 ± 0.1 características de $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, respectivamente, de nuevo sugieren que ambas muestras contienen Co^{3+} y Co^{4+} . Sin embargo, en este punto, es importante recalcar que, aunque este método se describe y utiliza en la bibliografía, también se ha descrito que el estado de spin afecta a la relación de intensidades de las líneas blancas [49, 52], por lo que consideramos que resulta más adecuado estudiar el desplazamiento del borde de absorción (figura 2.24) para estudiar el estado de oxidación.

Tabla 2.3 Relaciones de intensidades L_3/L_2 del Co en los patrones y en las muestras obtenidas experimentalmente. *Dato sacado de [cita].

Muestra	I (L_3/L_2)
CoO (Co II)	4.4
LaCoO ₃ (CoIII)	2.75
CoSi ₂ (Co IV)*	2.1
Na _{0.6} CoO ₂	2.5
Na _x Co _{0.5} Ni _{0.5} O ₂	2.6

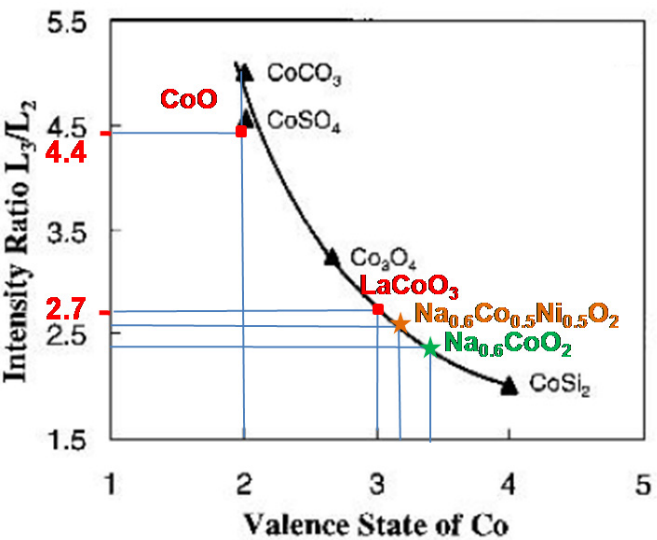


Figura 2.25 Representación del estado de oxidación del cobalto en función de la relación $I(L_3/L_2)$ tomada de Wang et al [50]. En rojo se representan los valores obtenidos para los patrones, en verde corresponde al valor obtenido para una muestra de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ y en naranja $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$.

Una vez estudiado el estado de oxidación del Co, pasamos a estudiar el estado de oxidación del Ni en la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. En este caso, la relación de $I(L_3/L_2)$ es 3.1 ± 0.1 que, comparada con los patrones NdNiO_3 (Ni(III)) y NiO (Ni(II)) (ver tabla 2.4), indica la presencia exclusivamente de Ni(III).

Tabla 2.4 Relaciones de intensidades L3/L2 del Ni en los patrones y en las muestras obtenidas experimentalmente.

Muestra	I (L3/L2)
NdNiO ₃ (Ni III)	3.09
NiO (Ni II)	4.7
Na _x Co _{0.5} Ni _{0.5} O ₂	3.1

En el caso de la composición nominal Na_{0.6}CoO₂, el cobalto presentaría un estado de oxidación promedio nominal Co^{3,4+}, es decir, 40% de Co⁴⁺ y 60 % de Co³⁺. Esta proporción en el estado de oxidación del cobalto concuerda completamente con la esperada según la composición en Na determinada anteriormente. Del mismo modo, si en la muestra de composición nominal Na_xCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ asumimos que el estado de oxidación del Ni es Ni³⁺, de acuerdo con los datos experimentales, el cobalto presentaría un estado de oxidación promedio nominal Co^{3,8+}. Como quiera que existe un 50 % de Co y 50 % de Ni, los porcentajes de Co³⁺ y Co⁴⁺ serían del 20 % y 80 %, respectivamente; de nuevo en perfecto acuerdo con una composición nominal: Na_{0.6}Co_{0.5}Ni_{0.5}O₂. Para la composición intermedia, Na_xCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂, si de nuevo asumimos que el estado de oxidación del Ni es III, el cobalto debería presentar un estado de oxidación promedio nominal entorno a Co^{3,6+}. De acuerdo con la presencia de un 30 % de Ni³⁺, se esperaría un 42 % de Co³⁺ y un 57 % de Co⁴⁺. Sin embargo, esta hipótesis difiere del resultado experimental que indica la presencia de Co²⁺ y Co³⁺. Aparentemente, esta situación no parece estar relacionada con el proceso de reducción bajo el haz de electrones ya que la muestra con menor contenido en Ni se midió exactamente en las mismas condiciones que la muestra sin dopar y con un 50 % de Ni.

El conjunto de resultados obtenidos en la caracterización estructural y composicional permite concluir que se han sintetizado con éxito nanocopos de pocas láminas de espesor y con diversas composiciones del sistema Na_xNi_yCo_{1-y}O₂ con estructura Na_{0.6}CoO₂ derivada de la delafossita. Las condiciones de síntesis ultrasuaves, así como la introducción de Ni, conducen a una clara disminución del tamaño de las nanoplaquetas. En este punto, faltaría explicar por qué el tamaño de partícula se reduce tan drásticamente cuando el Ni se introduce en la estructura. La conexión entre tamaño de partícula y el contenido en Ni parece demostrado debido a la gran disparidad entre la cantidad de dopante incorporada en partículas grandes y pequeñas. Una posible explicación puede ser, como indican Zhang *et al* [53], la introducción de distorsiones estructurales por la presencia de un metal, Ni en estado de oxidación 3+ en nuestro caso, distinto al original en la red catiónica, Co³⁺ y Co⁴⁺. Asumiendo configuración de alto spin para los dos metales de transición presentes, los radios iónicos correspondientes son: 0.53 Å para el Co(IV), 0.61 Å para el Co(III) y 0.60 Å para el Ni(III), todos ellos

en coordinación octaédrica [54]. La incorporación de Ni(III) debe ser compensada con un contenido adicional de Co(IV), lo que resulta en una mayor diferencia de radios atómicos entre cationes que ocupan las mismas posiciones. Esto tendría como consecuencia la introducción de fuertes distorsiones estructurales en la red provocando la ruptura de las plaquetas grandes dando lugar a nanocopos de menor tamaño de partícula. Debido a la mayor relación entre superficie/volumen, especialmente en los bordes de las partículas, los pequeños nanocopos pueden soportar mejor que las partículas grandes las tensiones estructurales asociadas a esta diferencia de tamaños iónicos, admitiendo un mayor contenido de níquel.

4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y TERMOELÉCTRICA

4.1 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

El sistema Na_xCoO_2 posee un diagrama de fases eléctricas y magnéticas muy complejo con fenómenos que compiten entre sí, como fuertes correlaciones electrónicas e interacciones antiferromagnéticas frustradas geométricamente por la red triangular formada por los cationes cobalto [55]. Según el contenido en sodio del sistema, las distintas fases pueden ser aislantes tipo Mott, materiales aislantes no magnéticos debido a orden de carga para $x = 0.5$, o conductores metálicos para $x = 0.6$ como debería ser el caso de las muestras sintetizadas en este trabajo [56]. Para $x = \frac{2}{3}$, cercano a la composición de nuestras muestras, las fases exhiben un buen comportamiento termoeléctrico [57]. Pese a esto, y aunque la resistividad es metálica, la susceptibilidad magnética presenta un perfil Curie-Weis [58], cuya magnitud es consistente con el hecho de que los momentos magnéticos locales con spin $-1/2$ estén acoplados antiferromagnéticamente y sean iguales a los portadores de huecos [59].

Con el objetivo de comprobar si nuestras fases se comportan de alguna de estas maneras, o bien si el comportamiento magnético cambia al reducir drásticamente el tamaño de partícula y al introducir el Ni en la estructura, se realizó una caracterización preliminar de las muestras. Como ejemplos representativos, para este estudio se eligió una muestra masiva policristalina de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ sintetizada por método cerámico [18], una muestra obtenida siguiendo el método descrito en este trabajo, de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, otra dopada con un 50 % de níquel y utilizada según se obtiene en la síntesis y, por último, una muestra equivalente a la anterior pero a la que se le realizó un proceso de sedimentación selectiva para utilizar únicamente las partículas más pequeñas. Los resultados más significativos de los valores de susceptibilidad magnética frente a la temperatura y los ciclos de magnetización frente al campo se representan en las figuras 2.26 y 2.28 respectivamente.

En la figura 2.26a, se observa que la muestra masiva de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ exhibe, en las medidas de enfriamiento con campo (FC) y a campo cero (ZFC) de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura (representadas en azul y en rojo, respectivamente), lo que podría identificarse con una transición antiferromagnética (AFM) con una temperatura de Neel aproximada de 32.5 K de acuerdo con los valores bibliográficos [60]. El comportamiento AFM también se puede confirmar gracias a la inversa de la susceptibilidad (figura 2.26b en azul).

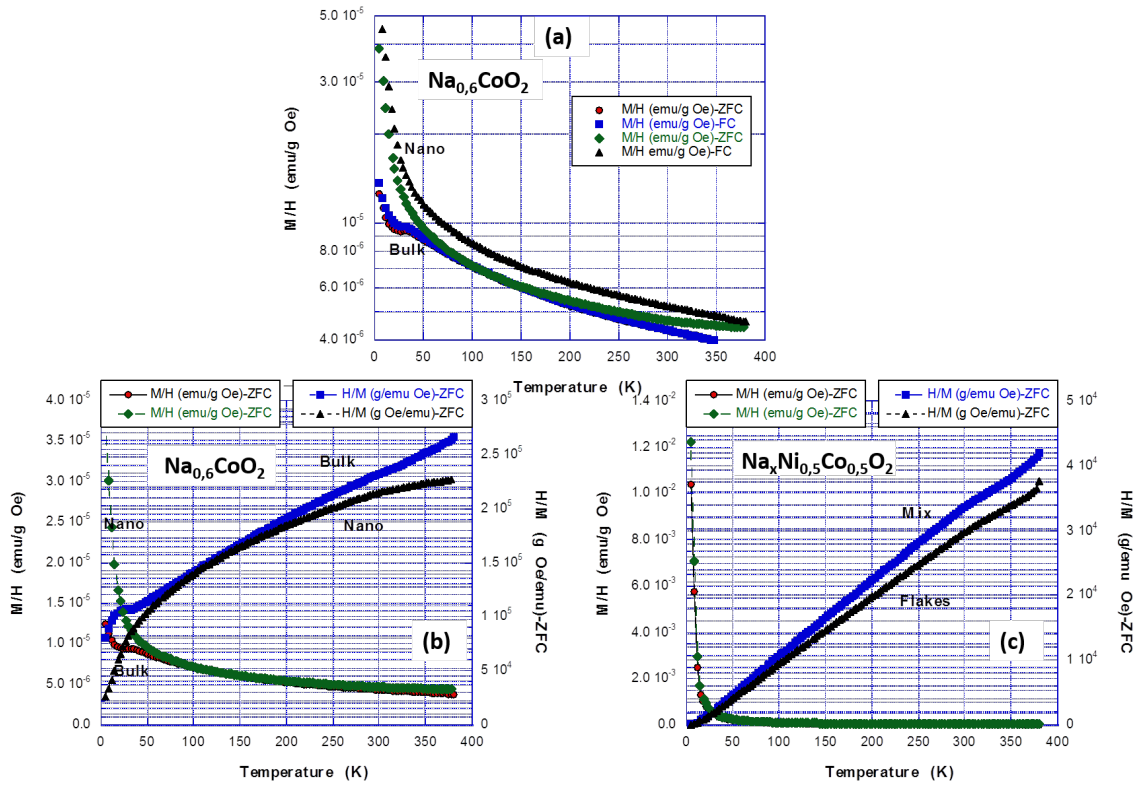


Figura 2.26 En (a) se representan las curvas FC y ZFC correspondientes a las muestras de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ masivas y nanoestructuradas. Las representaciones ZFC de la susceptibilidad magnética (eje izquierdo) y su inversa (eje derecho) frente a la temperatura de (b) muestras de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ masivas y nanoestructuradas y (c) muestras de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ en bruto (mix) y seleccionada por tamaño (flakes)

La prolongación de la parte lineal corta al eje de abscisas en valores negativos [61], obteniéndose un valor de $\theta = -177.3$ K, que corresponde a interacciones AFM de intensidad moderada. El valor del momento magnético efectivo calculado en la zona paramagnética de la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura, es de $1.08 \mu_{\text{MB}}$, ligeramente superior al reportado en la bibliografía [62], pero que podría justificarse con un contenido en sodio ligeramente inferior al nominal, en concreto $x = 0.55$. En las representaciones de FC y ZFC para la muestra con la misma composición pero nanoestructurada (figura 2.26a, en verde y negro respectivamente) se observa una divergencia entre los valores de susceptibilidad con o sin campo aplicado. Esto puede ser debido a varios factores: interacciones ferromagnéticas (FM) a corto alcance o causado por la fuerte anisotropía de las muestras. El comportamiento anómalo de esta muestra se pone de manifiesto, también, en la representación de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura (figura 2.26b, en negro), donde se observa una ausencia de linealidad en la medida en todo el rango de temperaturas. Determinar la causa de esta anomalía requeriría una caracterización en profundidad de la estructura magnética de estas muestras. El momento magnético calculado para esta muestra tiene un valor de $1.35 \mu_{\text{MB}}$. Este valor es

apreciablemente superior al obtenido para la muestra *bulk* y esto puede deberse a diversos factores como cambios en la composición o modificaciones en la estructura electrónica del material al reducir el tamaño de partícula.

La complejidad del comportamiento eléctrico y magnético de este sistema proviene en primera instancia de los diversos estados de spin que puede presentar el Co (figura 2.27). La estructura electrónica de este sistema no está completamente resuelta ni siquiera en muestras monocristalinas y se pueden encontrar publicaciones con interpretaciones contradictorias. Esto complica la interpretación de los datos obtenidos.

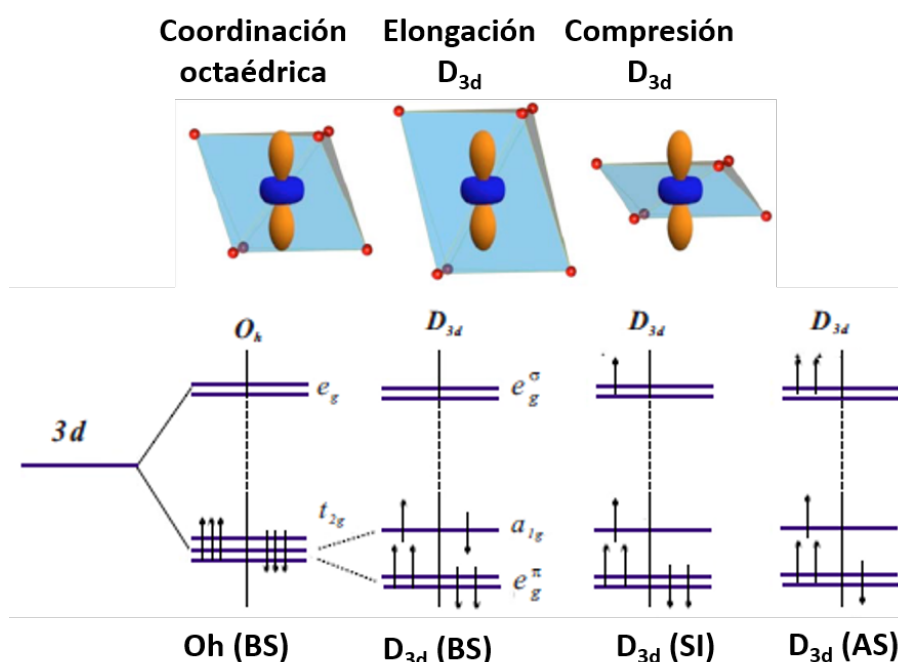


Figura 2.27 Esquema de la distorsión D_{3d} que sufren los octaedros CoO_6 de la estructura del sistema Na_xCoO_2 y el desdoblamiento de los orbitales d asociados a esta distorsión con los posibles estados de spin del Co^{3+} .

Tanto el Co^{3+} como el Co^{4+} , que coexisten en las muestras, se encuentran en entornos octaédricos ligeramente distorsionados. Esta distorsión se puede explicar según el grupo D_{3d} que correspondería a un octaedro elongado a lo largo de la dirección perpendicular de las caras triangulares del octaedro y comprimido según la diagonal del plano central del octaedro (figura 2.27). Como consecuencia de esto, los orbitales d se desdoblan en dos orbitales e_g de menor energía, un orbital a_g intermedio y dos orbitales e_g' de mayor energía [63]. Las configuraciones electrónicas de los últimos orbitales ocupados del Co^{3+} y el Co^{4+} son d^6 y d^5 , respectivamente. El cobalto, como se observa en la figura 2.27, puede tener tres estados de spin: configuración de bajo spin (BS), spin intermedio (IS) o alto spin (AS). En la mayoría de los trabajos publicados sobre estudios de densidad de estados electrónicos realizados en este sistema, en muestras monocristalinas,

se propone como estado de spin del sistema Na_xCoO_2 la configuración de bajo spin [56]. Como consecuencia del desdoblamiento D_{3d} y de la configuración BS, el cobalto (III) tendría un número cuántico de spin (S) igual a 0, mientras que al cobalto (IV) le correspondería un $S = \frac{1}{2}$. Según la composición determinada en las secciones anteriores, las nanoplaquetas analizadas tendrían como composición $\text{Na}_{0.6}\text{Co}^{3+}_{0.6}\text{Co}^{4+}_{0.4}\text{O}_2$. Según esta composición, se podría explicar el momento magnético obtenido para las muestras *bulk*, pero el valor de $1.35 \mu_{\text{MB}}$ obtenido para la fase nanoestructurada sólo podría justificarse mediante una mezcla de estados de spin que diesen como resultado un mayor momento magnético efectivo de las muestras. Estos estados mixtos de spin ya se han utilizado para justificar el comportamiento termoeléctrico de estos materiales y pueden verse estabilizados debido al pequeño tamaño de partícula de la muestra y la fuerte anisotropía morfológica que presentan las partículas [64, 65].

Las muestras de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ seleccionadas por tamaños (en las figuras indicado como *flakes*) o sin seleccionar (en las figuras indicado como *mix*), no se observa la divergencia en las curvas FC y ZCF (las primeras no se representan en esta memoria). Las representaciones ZCF (figura 2.26c) muestra un comportamiento paramagnético con momentos magnéticos experimentales de $2.857 \mu_{\text{MB}}$, para la muestra utilizada según se obtiene de la síntesis, y de $2.678 \mu_{\text{MB}}$ para la muestra seleccionada por tamaño. El ligero aumento del momento magnético experimental de la muestra con tamaño de partícula sin seleccionar, puede deberse a que un mayor tamaño de partícula permita un mejor alineamiento de los spines de los cationes magnéticos en el material debido a que, en cierta manera, se alivien los efectos de la anisotropía tan marcada de las muestras. Pese a ello, ambas muestras exhiben una mayor susceptibilidad magnética que las muestras sin dopar debido a la introducción de Ni(III) en la estructura. De nuevo, el momento magnético experimental es mucho mayor que el momento magnético calculado para bajo spin correspondiente a la composición de la muestra ($1.83 \mu_{\text{MB}}$). De manera que podría volver a explicarse este efecto como resultado de una configuración de spin mixto que combinase estados de SI y BS. La determinación de la estructura electrónica de estos sistemas con tamaño de partícula nanométrico requiere de un estudio en profundidad que incluya cálculos *ab initio*. Además, el comportamiento magnético de este sistema no parece poseer ninguna característica que lo pueda convertir en un material viable para ninguna aplicación en este campo. Por supuesto que la comprensión de la estructura magnética de las fases es interesante desde el punto de vista fundamental, pero este estudio escapa a los objetivos de esta tesis. La conclusión que se puede extraer de la información

aportada por la caracterización llevada a cabo, es que la respuesta magnética está de acuerdo con la presencia de Co(III) y Co(IV) coincidiendo con la información suministrada por EELS.

La representación de los ciclos de magnetización frente al campo de la muestra de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ concuerda con el comportamiento AFM propuesto anteriormente (figura 2.28a, en rojo medido a 5 K y en azul medido a 100 K). En cambio, la muestra de igual composición con tamaño de partícula nanométrico parece manifestar comportamiento ferromagnético (FM) a 5 K con un campo coercitivo de 290 Oe, aproximadamente, mientras que a 100 K se comporta como un paramagnético. Como se mencionó anteriormente, la existencia de pequeños *clusters* FM podría ser una de las razones que explicaran la divergencia entre las curvas FC y ZFC.

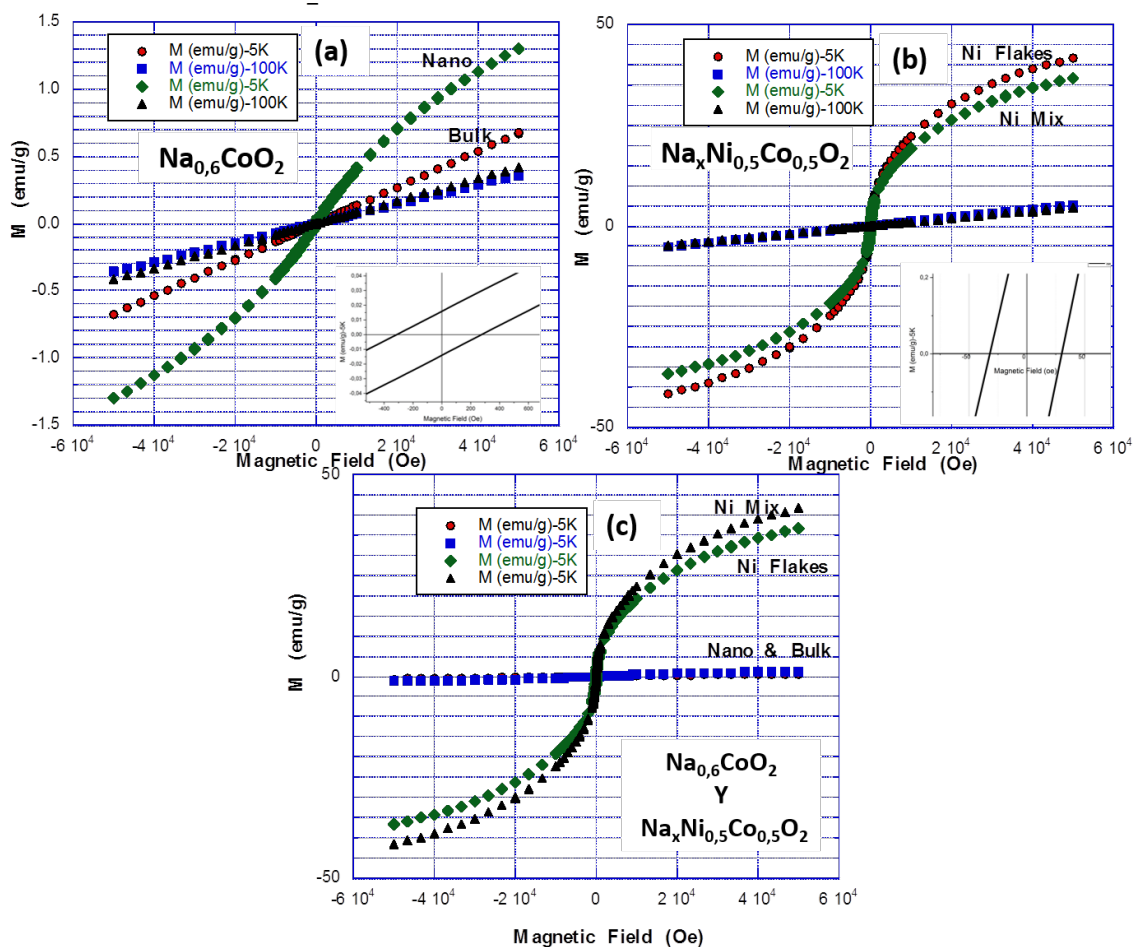


Figura 2.28 Representaciones de los ciclos de magnetización frente al campo a distintas temperaturas de (a) muestras de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ masivas y nanoestructuradas, (b) muestras de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ en bruto (mix) y seleccionada por tamaño (flakes), en los recuadros correspondientes se recogen sendas ampliaciones para poner de manifiesto la existencia del ciclo de histéresis. (c) ambas composiciones a 5 K, obsérvese la diferencia en el valor de la magnetización para las muestras dopadas con Ni.

Los ciclos de magnetización frente al campo de las muestras dopadas con Ni en un 50 % muestran de nuevo comportamiento FM a 5 K pero con un campo coercitivo mucho menor de cerca de 30 Oe. La muestra con tamaño de partícula más pequeño (figura 2.28b, *flakes*) presenta una mayor magnetización a mismo campo magnético aplicado que la muestra sin seleccionar por tamaño (figura 2.28b, *mix*). Esto es concordante con el comportamiento ferromagnético, ya que a menor tamaño del dominio magnético menor será el valor del campo magnético que será necesario aplicar para alinearlos con la dirección del mismo. En la figura 2.28c se representan todos los ciclos para poner de manifiesto la diferencia existente entre las muestras dopadas y sin dopar en el valor de la magnetización alcanzada, debido, una vez más a la presencia de Ni(III) en la estructura. En todos los casos no parece alcanzarse saturación en la magnetización de las muestras. Para ello se necesitaría realizar la medida en un campo magnético de mayor intensidad

4.2 CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA

Para seguir avanzando en la sostenibilidad de nuestro sistema económico y social, es necesario seguir avanzando en el desarrollo de tecnologías que ayuden a aumentar la eficiencia de nuestros sistemas de producción de energía. Uno de los caminos hacia esta meta es la producción de energía eléctrica reaprovechando la energía térmica que se desperdicia. Con este fin, se investigan y se desarrollan los dispositivos termoeléctricos. Los generadores termoeléctricos son dispositivos de estado sólido que no contienen partes móviles, son silenciosos, robustos y escalables pudiendo ser buenos candidatos para fabricar pequeños generadores de energía [66]. Los materiales termoeléctricos han sido durante mucho tiempo ineficientes económicamente para la mayoría de sus posibles aplicaciones. Pero en la década de los 90, algunas predicciones teóricas sugirieron que la eficiencia termoeléctrica aumentaría enormemente gracias a los materiales nanoestructurados [67, 68]. Para que un compuesto se comporte como un buen termoeléctrico deben combinarse una serie de propiedades que en apariencia son contradictorias: alto valor de coeficiente Seebeck, alta conductividad eléctrica y baja conductividad térmica. Todos estos factores han de optimizarse para maximizar la figura de mérito termoeléctrica (zT). El primer parámetro que hay que definir es el coeficiente Seebeck (S), que responde a la siguiente ecuación:

$$\text{Eq. (1)} \quad S = \frac{8k_b^2\pi^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}$$

Donde n es la concentración de portadores de carga y m^* la masa efectiva de los portadores.

Para asegurar un coeficiente Seebeck elevado, el material ha de poseer solamente un tipo portadores de carga. Si un material tiene portadores tanto tipo n como tipo p , ambos portadores migrarían al extremo frío del material y se recombinarían cancelando el potencial Seebeck. La figura de mérito termoeléctrica queda definida por la siguiente expresión:

$$\text{Eq. (2)} \quad zT = \frac{TS^2}{\rho\kappa}$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica y κ la conductividad térmica. Se considera que un material puede comportarse como un termoeléctrico eficiente si su figura de mérito es mayor que la unidad. Actualmente, el valor más alto que se ha reportado se alcanzó en monocristales de SnSe [69], con un valor de zT de 2.3 a 923 K. Sin embargo, estos valores no se han conseguido alcanzar nunca en muestras policristalinas. Solamente gracias a técnicas de procesamiento avanzadas se han conseguido alcanzar valores a uno, vinculados a un valor de coeficiente Seebeck excepcionalmente alto, $668 \mu\text{V K}^{-1}$ [70]. Otro aspecto importante a considerar es la anisotropía que pueda presentar el material, tanto en la conductividad eléctrica como en la térmica e incluso en el coeficiente Seebeck. Los estudios realizados en el sistema Na_xCoO_2 con muestras monocristalinas, ponen de manifiesto que tanto ρ como S , muestran una clara variación dependiendo de la dirección en la que se realice la medida, obteniéndose los mejores valores en medidas realizadas paralelamente a la dirección de las capas CoO_2 [71]. Este mismo estudio concluye que los cristales de menor tamaño tienen valores mayores de la figura de mérito, 0.51 a 814 K. Nuestro objetivo es conseguir procesar el material obtenido, tanto muestras de cobaltitas puras como dopadas con Ni, para conseguir sacar partido del pequeño tamaño de partícula con el que se consigue sintetizar el material. Un material compuesto por nanopartículas ultradelgadas tiene la ventaja de poseer una elevada concentración de fronteras de grano que actúen como centros dispersores de fonones, disminuyendo la conductividad térmica. Al mismo tiempo, plantea una serie de retos como son la orientación preferente de las partículas y conseguir un camino de conducción eléctrica suficientemente bueno como para que la resistividad del material no aumente en exceso.

Se analizaron los mismos tipos de muestras de las que se midió la respuesta magnética, es decir, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ *bulk* y nanoestructurada, y $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ seleccionada y sin seleccionar por tamaño de partícula; además se analizaron

muestras con contenidos en Ni del 10 % y del 30 %. Para poder realizar estas medidas el material debe procesarse en forma de paralelepípedo o en como pastilla cilíndrica. Ante la imposibilidad de conseguir el primer tipo de geometría, aunque sea la más idónea para la realización de estas medidas, se procedió a prensar las distintas muestras para formar cilindros de 5 mm de base y 2 mm de altura aproximadamente. Se realizaron dos prensados consecutivos. El primero se llevó a cabo en una prensa uniaxial y con un troquel de 5 mm de diámetro a vacío aplicando una carga de 1.5 toneladas (187.4 MPa). Seguidamente, se prensó la pastilla preformada en la prensa uniaxial en un segundo prensado isostático a $3500 \text{ Kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (343.2 MPa). Las pastillas procesadas de este modo se midieron en la dirección paralela al eje del cilindro.

Los datos obtenidos para la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ *bulk* se muestran en la figura 2.29. Los resultados son comparables con los publicados anteriormente para fases similares [17]. Sólo cabe destacar que la conductividad eléctrica es ligeramente inferior a la esperada. Se observa una transición entre un comportamiento metálico y semiconductor en el entorno de 50 K que coincide, con un ligero

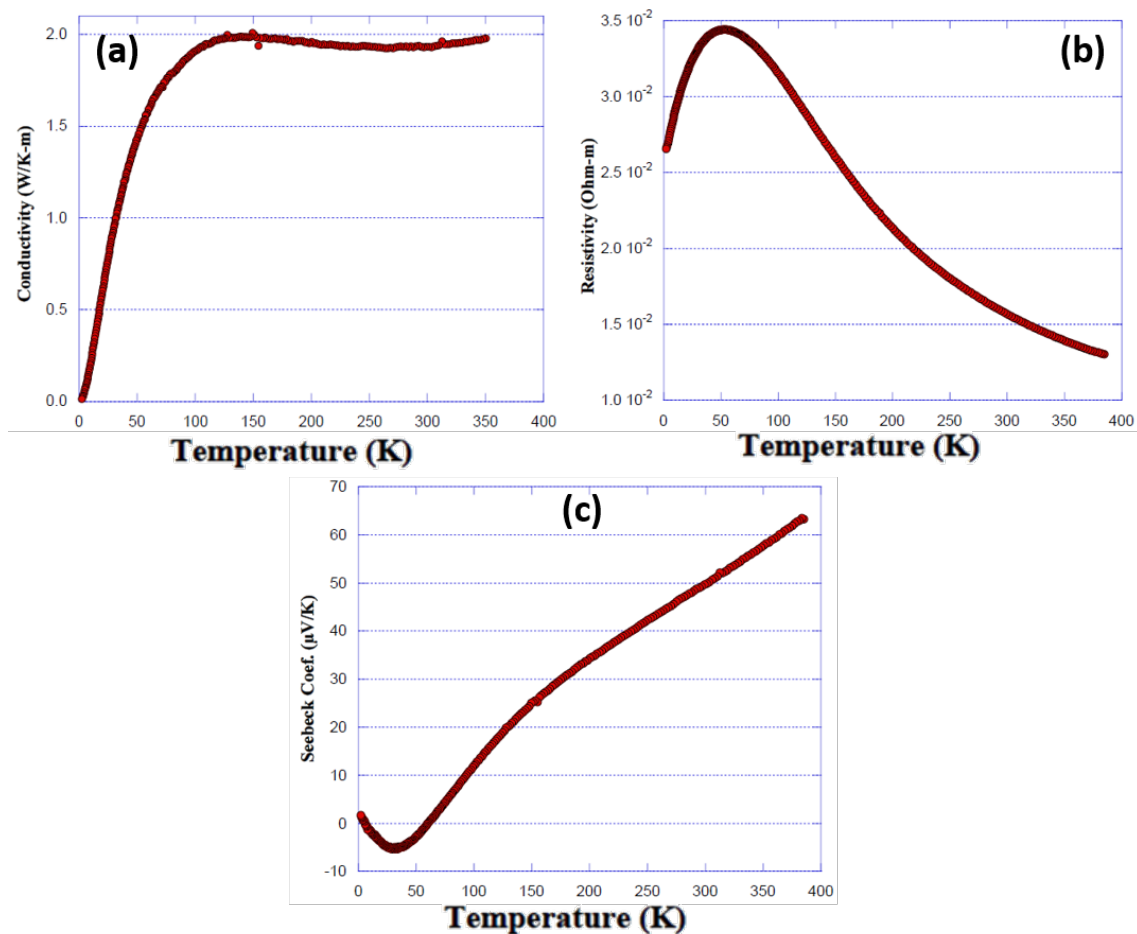


Figura 2.29 Resultados de la caracterización del comportamiento termoeléctrico de la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ *bulk*: (a) Conductividad térmica frente a temperatura, (b) conductividad eléctrica frente a temperatura y (c) coeficiente Seebeck frente a temperatura.

desplazamiento a mayores temperaturas, con la temperatura de transición entre los estados AFM y paramagnético observada en los datos de susceptibilidad frente a temperatura. Esta misma transición se observa en los datos de S frente a T .

Una muestra de composición semejante, pero nanoestructurada, presenta cambios prometedores (figura 2.30). La conductividad térmica (figura 2.30a) es un orden de magnitud menor y el coeficiente Seebeck (figura 2.30b) es diez veces superior a la misma temperatura. El problema radica en la conductividad eléctrica. La muestra es tan resistiva que no se registra medida de la conductividad.

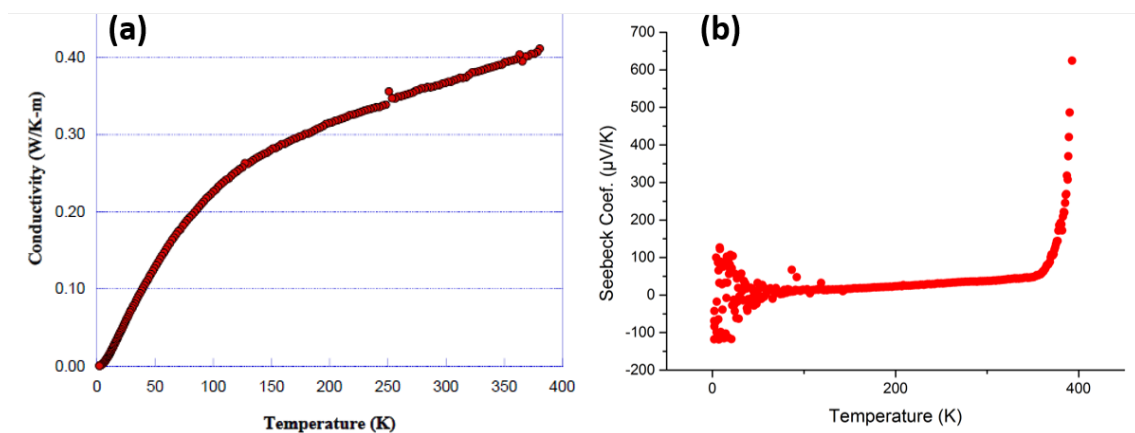


Figura 2.30 Resultados de la caracterización del comportamiento termoeléctrico de la fase $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ nano: (a) Conductividad térmica frente a temperatura y (b) coeficiente Seebeck frente a temperatura.

En el caso de las muestras dopadas con níquel, no se ven diferencias entre composiciones y muestran una respuesta muy similar a la de las muestras nanoestructuradas sin dopar. La conductividad térmica desciende hasta los $0.2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ y el coeficiente Seebeck permanece prácticamente igual, $620 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. El problema de estos valores tan prometedores del valor Seebeck en estas fases es que no es posible saber si realmente es un valor intrínseco del material o se debe a que, al no conducir la corriente eléctrica, el valor Seebeck se obtiene por el comportamiento aislante de la pastilla. Que las muestras estén comportándose como aislantes eléctricos cuando, en principio, están compuestas por materiales de sistemas conductores puede deberse a varias causas. La primera de ellas puede deberse a que las pastillas no estén lo suficientemente compactadas, es decir, que queden huecos entre aglomerados de partículas que impidan un buen contacto eléctrico entre los extremos de la pastilla. La solución más directa es sinterizar las pastillas, pero al hacer esto el tamaño de partícula crece y los resultados obtenidos son equivalentes a los obtenidos en la muestra *bulk*.

Para poder comprobar el grado de compacidad de las pastillas se utilizó un picnómetro de helio (Ver anexo I). Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 2.5. El coeficiente de compacidad se calculó dividiendo la densidad de la pastilla entre la densidad proporcionada por el picnómetro de He. Compacidades por debajo del 90 % se consideran insuficientes, por lo que a la vista de los resultados obtenidos nuestras pastillas estaban lejos de ser aceptables. Esta problemática parece ser común a otras muestras con morfología laminar como pueden ser los oxihidróxidos [72]. Ante la cuestión de cómo mejorar la compacidad de las pastillas sin hacer crecer el tamaño de partícula, se está intentando solucionar mediante la técnica conocida como sinterización por chispa de plasma (*Spark Plasma Sintering, SPS*) que consiste en una prensa con un horno de plasma que calienta la muestra en pulsos cortos mientras compacta la muestra.

Tabla 2.5 Cálculo del coeficiente de compacidad de las pastillas medidas en la caracterización del comportamiento termoeléctrico

Muestra	Altura de pastilla (cm)	Volumen de pastilla (cm ³)	Volumen Picnómetro (cm ³)	Masa de la pastilla (g)	Densidad de la pastilla (g/cm ³)	Resultado picnómetro (g/cm ³)	Coeficiente de compacidad (%)
Na _{0.6} CoO ₂	0.1017	0.07987	0.02113	0.0674	0.84382	3.18978	26.45384
Na _{0.6} Ni _{0.1} Co _{0.9} O ₂	0.1738	0.1365	0.04431	0.1155	0.84614	2.60664	32.46102
Na _{0.6} Ni _{0.2} Co _{0.8} O ₂	0.1648	0.12943	0.05042	0.1038	0.80196	2.05871	38.95433
Na _{0.6} Ni _{0.3} Co _{0.7} O ₂	0.245	0.19242	0.06419	0.1368	0.71094	2.13117	33.35888
Na _{0.6} Ni _{0.4} Co _{0.6} O ₂	0.23	0.18064	0.06118	0.1277	0.70692	2.08742	33.86596
Na _{0.6} Ni _{0.5} Co _{0.5} O ₂	0.2259	0.17742	0.05553	0.117	0.65945	2.10697	31.29836

Otra posibilidad para mejorar las medidas de conductividad eléctrica de las pastillas conformadas con las muestras de estas fases, consistiría en cambiar la geometría del experimento. Como se ha indicado anteriormente, la termoelectricidad presenta una elevada anisotropía en estas fases. La configuración del instrumento en el que se realizaron los análisis condiciona que la medida se realice en la dirección del eje del cilindro de la pastilla. Como se muestra en la imagen de SEM de la figura 2.31, la inmensa mayoría de las partículas que forman la pastilla se orientan con sus caras basales de forma perpendicular este eje. Por ello, el camino de conducción de los electrones está fuertemente impedido. Nuestra propuesta para intentar soslayar este problema consiste en llevar acabo las medidas en la dirección perpendicular a la que se han

realizado hasta ahora, es decir, en la dirección paralela a las bases de las nanoplaquetas, si el instrumento lo permite. En los próximos meses se ensayará esta nueva configuración en las pastillas procesadas por SPS.

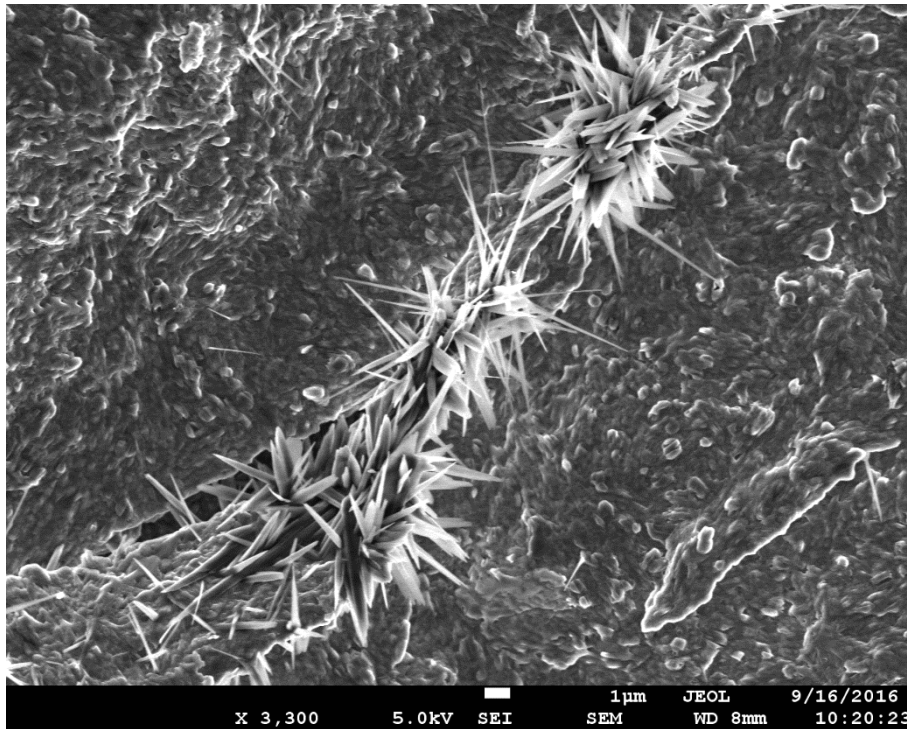


Figura 2.31 Imagen SEM de un corte transversal de una pastilla compactada mediante prensado de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$. Se observan dos áreas de nanoplaquetas orientadas perpendicularmente al eje de la pastilla (esquinas superior izquierda e inferior derecha) separadas por una zona de nanopartículas orientadas al azar rotas por la presión del conformado.

5 CARACTERIZACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO A CO₂

Recientemente, se ha descrito una posible actividad bifuncional de la fase Na_{0.89}CoO₂ [73, 74], que consistiría en el comportamiento de este material como catalizador de la reacción de oxidación de CO a CO₂ y, simultáneamente, el CO₂ producido sería fijado por el material. El interés de este proceso se enmarca en la investigación de posibles materiales que actúen como “trampa” de CO₂ para reducir el daño medioambiental que este gas produce [75], o bien para purificar H₂ destinado a su uso como combustible [76].

Tradicionalmente los materiales que se han utilizado para la catálisis de la reacción de oxidación del CO se basan en metales nobles [77]. Sin embargo, debido a su escasez y alto coste, se están intentando sustituir por óxidos de metales de transición. Entre ellos, los óxidos de cobalto nanoestructurados son los materiales que parecen presentar mejor comportamiento [78, 79]. En cuanto a los sistemas utilizados en la fijación de CO₂ destacan, por encima de todos, los compuestos de metales alcalinos, cuya basicidad provoca la quimisorción de este gas [80, 81]. Estos dos factores hacen que el sistema Na_xCoO₂ sea un candidato ideal para llevar a cabo ambos procesos simultáneamente.

En nuestro caso, la reducción tan acusada del tamaño de partícula que se ha conseguido en el sistema Na_xNi_yCo_{1-y}O₂, puede inducir una sensible mejora en el comportamiento de estas fases en ambos procesos. Además, la introducción de níquel puede ser otro factor positivo, ya que este metal de transición también parece mejorar la actividad catalítica de la oxidación de CO de otros sistemas [82]. El único problema que podrían presentar las fases obtenidas en este trabajo sería su menor estabilidad térmica (ver figuras 2.6 y 2.10). Por estas razones, la temperatura a la que se consiga la conversión total del CO a CO₂ debería estar por debajo de la temperatura a la que las fases comienzan a descomponerse.

Con la intención de tener una idea general de la actividad catalítica del sistema en función de la composición, se llevó a cabo la caracterización preliminar de tres muestras de composición: Na_{0.6}CoO₂, Na_xNi_{0.3}Co_{0.7}O₂, Na_xNi_{0.5}Co_{0.5}O₂.

El primer paso de esta caracterización fue la determinación de la superficie específica de las muestras por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (ver Anexo I). En el caso del Na_{0.6}CoO₂, se obtuvo un resultado de $74 \pm 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La isoterma obtenida (ver figura 2.32) parece ser de tipo II [83], con un ciclo de histéresis tipo H3 característico de nanoplaquetas que forman agregados no

rígidos [84]. El tamaño de poro aparente, producto de la agregación entre partículas, se encuentra en el rango de 1 a 7 nm.

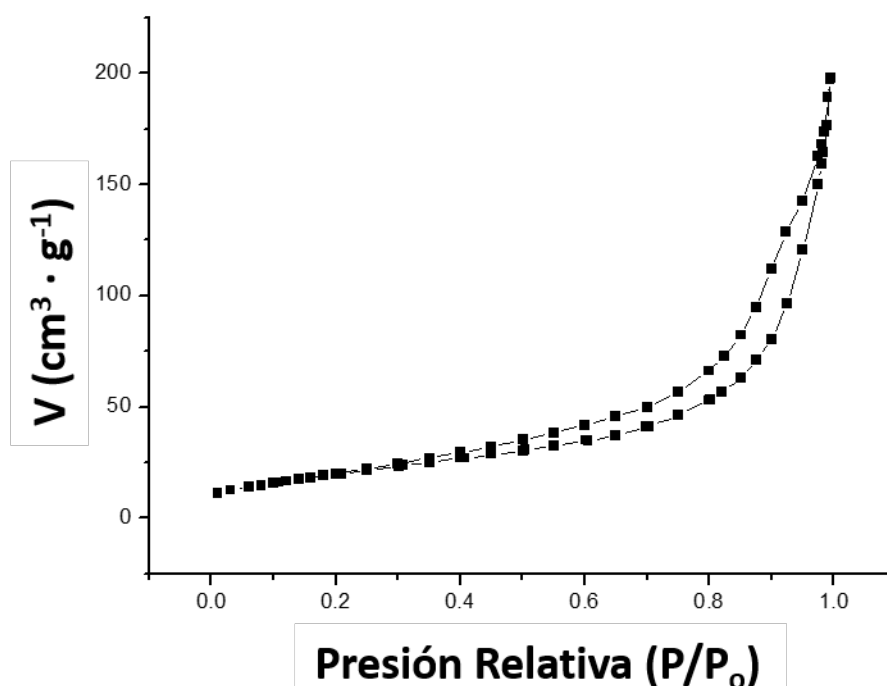


Figura 2.32 Isoterma obtenida por BET correspondiente a una muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

Los resultados obtenidos en las muestras dopadas con Ni, con grados de sustitución de Co por Ni del 30 y del 50 %, presentan una pronunciada dispersidad, probablemente debida a la fuerte agregación entre nanopartículas. Pese a ello, se observa un aumento en los valores medios, alcanzándose valores de $91 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ lo que concuerda con el descenso en el tamaño de partícula observado anteriormente. Las isothermas obtenidas son bastante ruidosas aunque parecen mantener un comportamiento equiparable al del caso de la muestra libre de dopantes. En cuanto al tamaño de poro aparente, la gran dispersidad de resultados hace difícil su evaluación y parece estar muy relacionada con el grado de agregación de los nanocopos en la muestra.

Los experimentos para la determinación de la actividad catalítica se realizaron en un equipo construido por el grupo de Catálisis Heterogénea del Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica (Universidad de Cádiz) (ver Anexo I). La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo fue de 25 mg. Antes de comenzar el ensayo, se realizó un pretratamiento suave a 150°C en O_2 para desgasificar y deshidratar las muestras. Este tratamiento se realizó a baja temperatura con objeto de evitar cualquier modificación de las muestras producida por su relativamente baja estabilidad térmica, especialmente en las fases dopadas con Ni. Durante el pretratamiento, el

espectrómetro de masas con el que cuenta el equipo, registró la desorción de agua y CO₂ fisisorbidos en la superficie de las nanoplaquetas (ver figura 2.33).

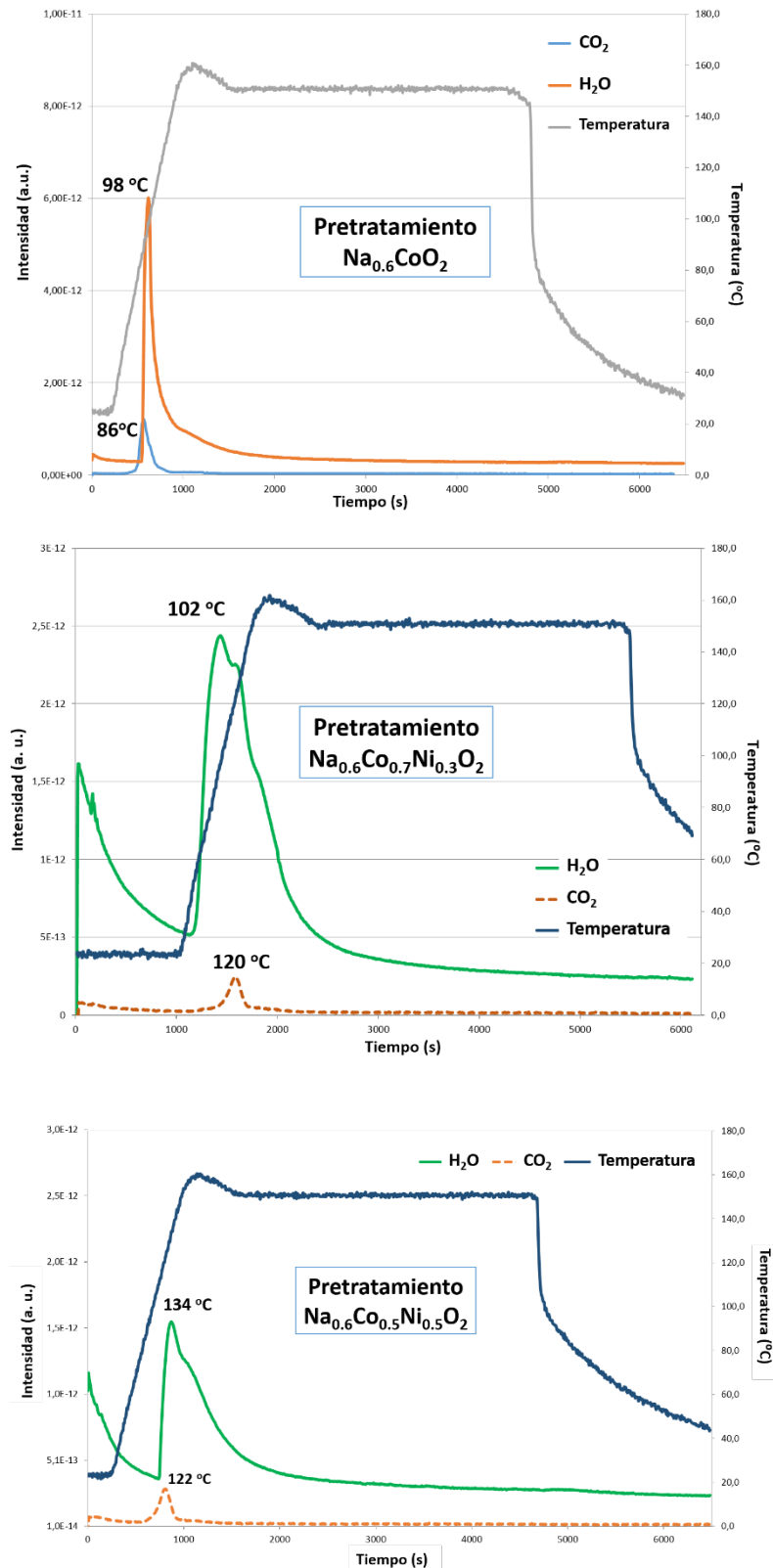


Figura 2.33 Señales de H_2O y CO_2 registradas en el espectrómetro de masas durante el pretratamiento de las muestras (en orden descendente): $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

Se puede observar que la temperatura de desorción del agua se desplaza a mayores temperaturas al aumentar el contenido en Ni de la fase. Además, los máximos en la señal correspondiente al H_2O , se hacen más anchos en las muestras dopadas y aparece un hombro a la derecha del máximo principal. Los máximos aparentes que presenta el gráfico a temperatura ambiente se deben a una mala estabilización de la señal del espectrómetro, y debe ignorarse. Al comparar con los termogramas realizados previamente (figura 2.6, 2.10) se pueden establecer paralelismos entre ambos análisis. En la discusión de los resultados de ATG, se vio que la eliminación del agua fisisorbida e intercalada podían identificarse como procesos independientes solamente en el caso de la muestras libres de dopantes. En las fases en las que se incorporó Ni en la estructura, ambos procesos aparecían solapados. Esta misma situación puede ser la responsable del desplazamiento del máximo de salida de agua a mayores temperaturas. En estos dos casos el máximo y el hombro a su derecha se deben a la eliminación de agua superficial e intercalada que ocurren de forma simultánea.

Para el caso de la desorción de CO_2 durante el pretratamiento, también se observa un desplazamiento de la señal a mayores temperaturas en las muestras dopadas con Ni. Esto puede ser debido a dos razones o a una combinación de ambas. En primer lugar, es posible que el Ni proporcione una mayor afinidad de la fase por las molécula del gas, aumentando la basicidad del compuesto. O bien, que la mayor superficie específica de las muestras dopadas cause que las moléculas de CO_2 se adsorban con mayor intensidad sobre las nanopartículas que las componen. Entre las muestras $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ y $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, no se observan cambios significativos en la temperatura de desorción de CO_2 . Como ambas muestras tienen una superficie específica muy similar, puede que sea el efecto superficial el que condicione en mayor medida este efecto.

Los ensayos de conversión de CO se realizaron en todos los casos con un flujo de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ con una corriente de 1 % CO, 0.6 % O_2/He . En el caso de la muestra libre de dopantes, $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, se realizaron tres ciclos entre los cuales se enfrió el horno bajo la misma corriente que se utiliza durante la medida. En la representación de las distintas señales obtenidas en el espectrómetro frente a tiempo y temperatura para esta muestra (figura 2.34), se observa salida de agua a 220°C (línea verde en la figura 2.34). Nuevamente, esto estaría de acuerdo con lo observado en el termograma (figura 2.6) y que correspondería con la

eliminación de agua intercalada en el espacio interlaminar de la fase. Esta señal de salida de agua desaparece en los siguientes ciclos.

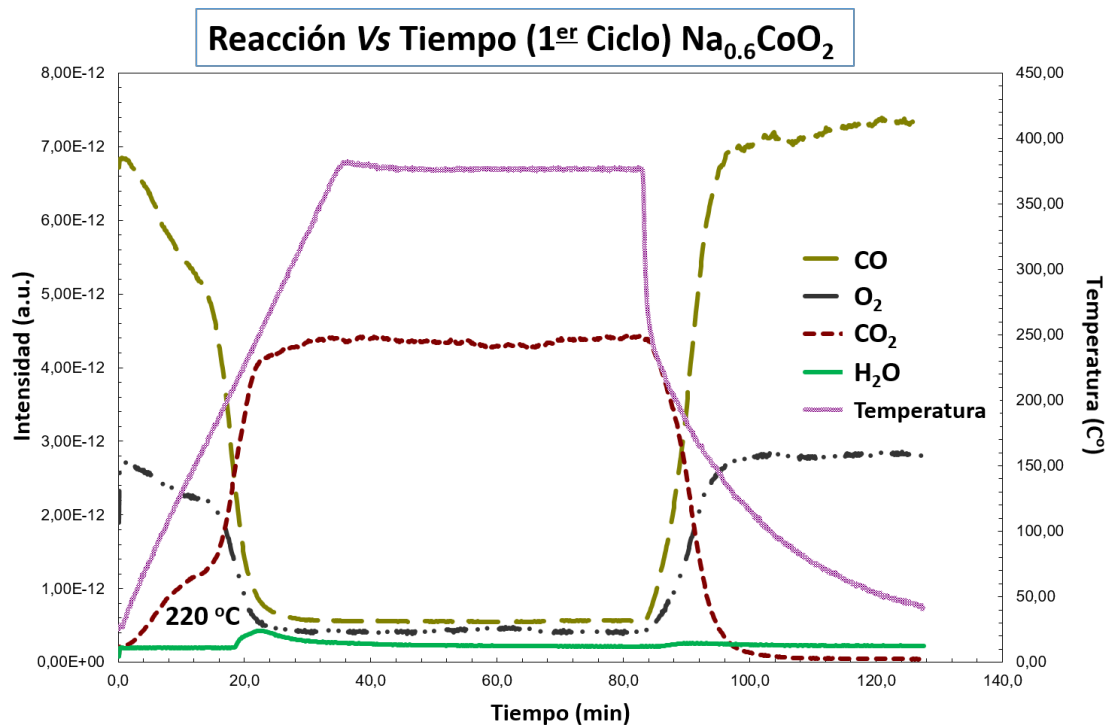


Figura 2.34 Coordenadas de reacción frente a tiempo y temperatura del primer ciclo de reacción de la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$

Al representar el consumo de CO y producción de CO_2 frente a la temperatura de reacción, *light-off* (figura 2.35), se observan dos pendientes diferentes en las curvas de ambas señales, relacionadas con dos energías de activación, que podrían corresponder a dos procesos distintos. El primero, entre temperatura ambiente y 180 °C, aproximadamente, transcurriría con una energía de activación menor. El segundo proceso, más favorecido, entre 180 °C y 250 °C

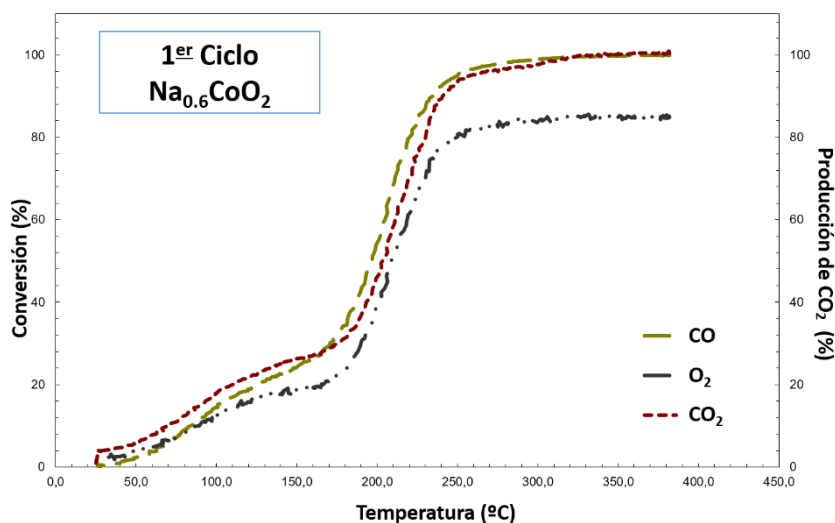


Figura 2.35 Curva de *light-off* de la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ en el primer ciclo de la caracterización de la actividad en la oxidación de CO.

aproximadamente, transcurriría con menor energía de activación. Las temperaturas de conversión del 10, 50 y 90 % del CO son: $T_{10} = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{50} = 197\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{90} = 236\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Aunque leve, se puede observar un desacoplamiento entre el consumo de CO y la producción de CO_2 que podría deberse a la quimisorción de este último por parte del material a la que se hacía referencia anteriormente [73, 74]. Estos datos no son concluyentes y para poder caracterizar la capacidad de fijación de CO_2 por parte de las muestras habría que realizar un estudio en mayor profundidad. Con este fin, se debería analizar el material por DRX después de haberlo sometido a los ciclos de reacción y realizar un termograma en una atmósfera similar a la utilizada aquí, para ver si se detecta una ganancia de masa que pudiera corresponder al CO_2 fijado.

Al repetir este proceso dos veces más, se observa una clara disminución de la actividad catalítica de la muestra (figura 2.36). La pendiente asociada al proceso que ocurría a menor temperatura desaparece, y la temperatura de conversión total se desplaza a un valor mayor (los valores de las distintas temperaturas de conversión se recogen en la tabla 2.6). Las curvas *light-off* del segundo y tercer ciclo son prácticamente idénticas, y aunque las T_{50} y T_{90} cambian, la diferencia más clara se observa en la T_{10} debido a la desaparición del primer proceso a bajas temperaturas. Las causas del empeoramiento en la actividad catalítica de la fase en los ciclos sucesivos no han podido determinarse en esta caracterización

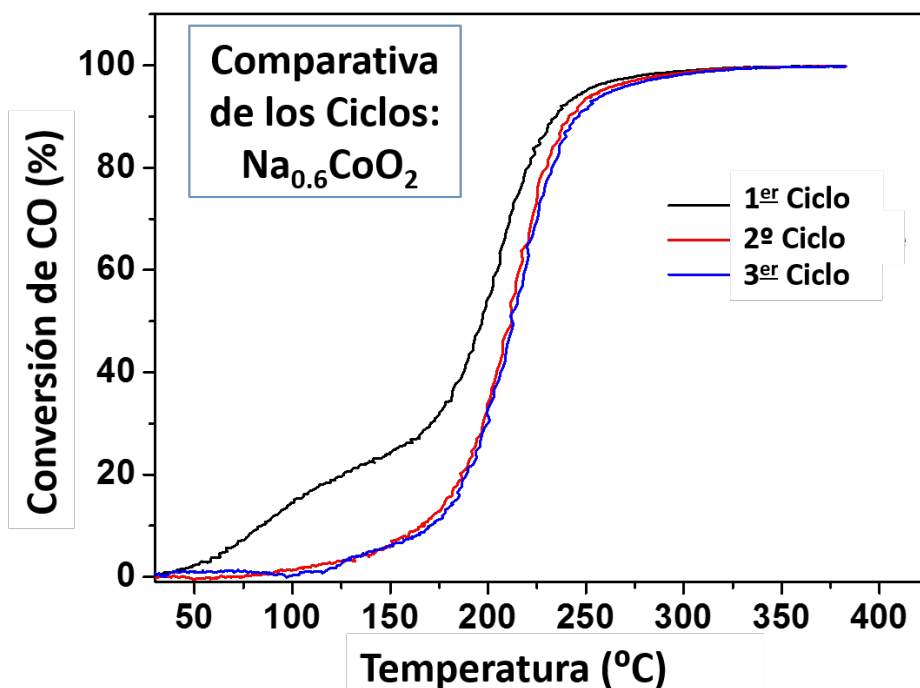
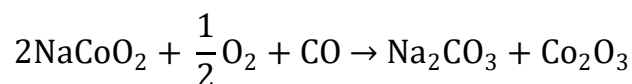


Figura 2.36 Comparativa de las curvas *light-off* de los distintos ciclos de reacción a los que se ha sometido a la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ a $T_{\text{máx.}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabla 2.6 Temperaturas de conversión de la muestra $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ en función del ciclo de reacción

$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$	1 ^{er} Ciclo	2 ^o Ciclo	3 ^{er} Ciclo
T_{10} (°C)	84	168	171
T_{50} (°C)	197	212	234
T_{90} (°C)	236	213	247

preliminar. Una posible causa puede venir determinada, de nuevo, por la supuesta capacidad de la fase de fijar CO_2 . De esta forma podría formarse una capa de CO_2 sobre parte de la muestra, que impidiera que el proceso de conversión a baja temperatura tuviera lugar. Otra posible explicación sería que la muestra sufriera alguna modificación o cambio de fase que redujera su actividad catalítica. Según los autores de los trabajos citados anteriormente [73, 74], a temperaturas superiores a las alcanzadas durante nuestro tratamiento, la fase NaCoO_2 se comienza a destruir según la reacción:



Debido al menor tamaño de partícula, la temperatura a la que este proceso tiene lugar en las muestras analizadas, puede ser menor al observado en muestras *bulk*. Nuevamente, para poder concretar estas hipótesis habría que realizar una caracterización por DRX de las muestras tras el tratamiento. Si este proceso tuviera lugar, el material estaría capturando CO_2 en forma de Na_2CO_3 .

Independientemente de esto, si se compara la temperatura de conversión total obtenida en este experimento con la publicada para fases masivas; la T_{100} disminuye en 200 °C [74]. Además se ha de recalcar que, aunque la superficie específica de nuestras muestras debe ser superior (los autores no especifican la superficie específica de sus fases), las condiciones de medida en las que se han realizado los ciclos de reacción son mucho más exigentes. La mezcla de gases que utilizan los autores es de un 5 % O_2 y un 5 % CO en N_2 , mientras que en nuestro caso fue de 1 % CO , 0.6 % O_2/He .

En el primer ciclo de reacción de la muestra de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ (figura 2.37) se vuelven a observar dos procesos catalíticos que tienen lugar a distintas temperaturas. Uno poco pronunciado a baja temperatura, entre 80 y 100 °C, donde no se llega ni siquiera a una conversión del 10 %; y otro que lleva a la conversión total de CO entre 175 y 275 °C. El proceso responsable de la conversión a baja temperatura vuelve a desaparecer en los ciclos realizados a continuación, siendo éstos completamente equivalentes entre sí. La actividad catalítica empeora tras el primer ciclo, lo que puede venir determinado por las

mismas causas que se postularon para el caso de las muestras libres de dopantes. Las temperaturas de conversión del primer y segundo ciclo se recogen en la tabla 2.7.

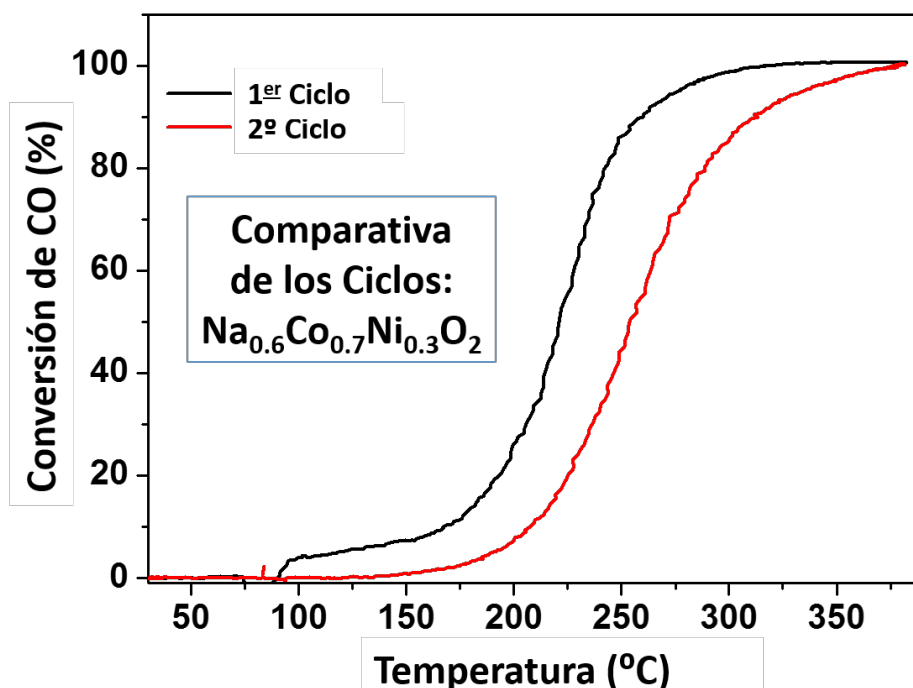


Figura 2.37 Comparativa de las curvas *light-off* de los distintos ciclos de reacción a los que se ha sometido a la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ a $T_{\text{máx.}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabla 2.7 Temperaturas de conversión de la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ en función del ciclo de reacción

$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$	1 ^{er} Ciclo	2º Ciclo
$T_{10}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	167	207
$T_{50}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	221	254
$T_{90}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	260	313

Por último, la curva *light-off* del primer ciclo de reacción de la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ya no presenta ningún proceso a baja temperatura (figura 2.38). Esto, unido a lo observado para la muestra con 30 % de sustitución con Ni, parece indicar que la incorporación de este dopante en la estructura de las cobaltitas laminares inhibe el proceso catalítico a bajas temperaturas, que está presente en las muestras libres de dopantes. Igual que en los casos anteriores, la actividad catalítica de esta fase empeora al realizar el proceso por segunda vez y se mantiene sin variaciones en los ciclos sucesivos. El empeoramiento de la actividad catalítica a bajas temperaturas es, en este caso, menos pronunciado que en las composiciones anteriores. Las temperaturas de conversión características para esta muestra se recogen en la tabla 2.8. Al comparar las temperaturas de conversión del segundo ciclo de reacción de la fase $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ con las de la

muestra de composición $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, se puede observar que el segundo ciclo de la primera es mejor que el segundo ciclo de la fase que incorpora un 30 % de Ni.

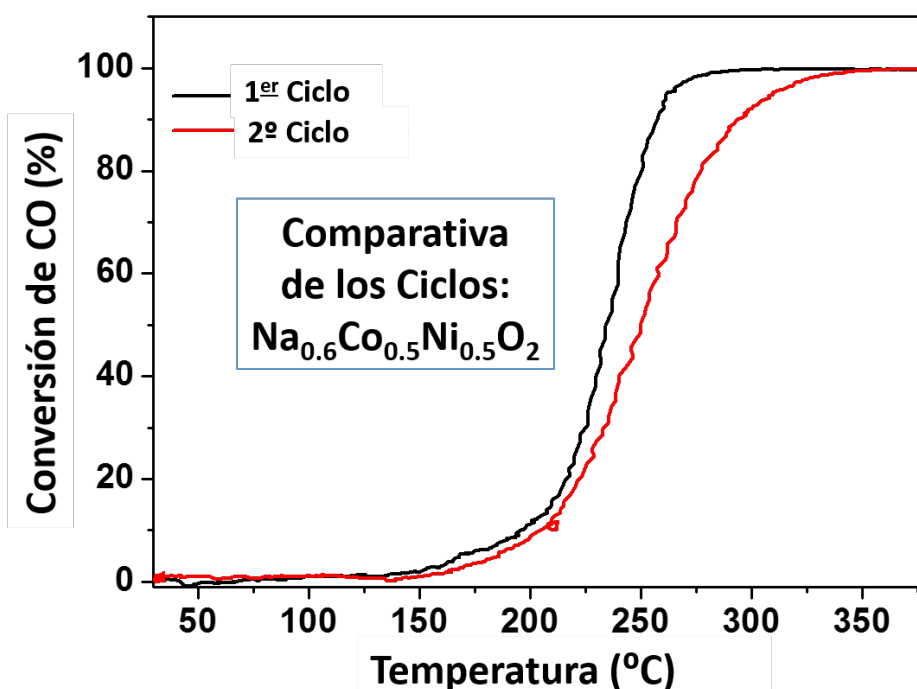


Figura 2.38 Comparativa de las curvas *light-off* de los distintos ciclos de reacción a los que se ha sometido a la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ a $T_{\text{máx.}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tabla 2.8 Temperaturas de conversión de la muestra $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ en función del ciclo de reacción

$\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	1 ^{er} Ciclo	2 ^º Ciclo
$T_{10}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	196	205
$T_{50}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	234	250
$T_{90}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	258	294

En la figura 2.39 se presentan las correspondientes curvas *light-off* para comparar los primeros ciclos de reacción de oxidación de CO de todas las muestras. Los valores de las temperaturas características de los primeros ciclos de cada muestra en la tabla 2.9. Gracias a esta representación se puede observar fácilmente el empeoramiento de la actividad catalítica al aumentar el contenido en Ni. La muestra con 50 % de Ni presenta una leve mejora de la actividad catalítica con respecto a la fase con 30 % en Ni a altas temperaturas. De la misma manera, se puede ver la progresiva desaparición del proceso catalítica a bajas temperaturas al aumentar la cantidad de dopante incorporada a la fase.

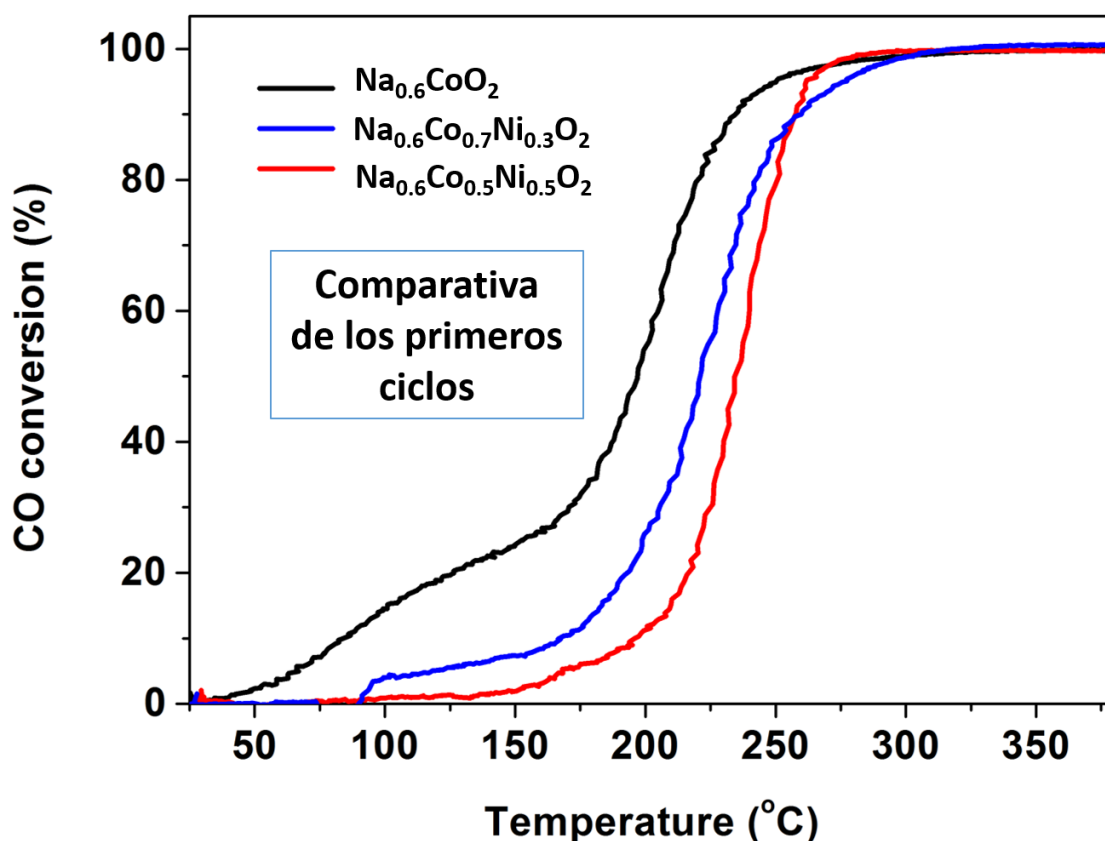


Figura 2.39 Comparativa de las curva light-off de las tres muestras analizadas

Tabla 2.9 Comparativa de las temperaturas de conversión características de los primeros ciclos de reacción de cada muestra analizada

	$\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$	$\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0.6}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$
T_{10} (°C)	84	167	196
T_{50} (°C)	197	221	234
T_{90} (°C)	236	260	258

A pesar del empeoramiento en la actividad catalítica de las fases dopadas con Ni, la temperatura a la que se alcanza la conversión total de CO sigue siendo muy inferior, más de 150 °C, a la obtenida por Vera *et al* [74]. La actividad catalítica de la fase libre de dopantes es comparable a la de otras muestras nanoestructuradas como pueden ser las basadas en óxidos de cobre, tanto puros [85], como dopados con tierras raras como el Ce [86]. Sin embargo, la actividad catalítica de la fase pura todavía está por debajo de otras fases de cobalto con tamaño de partícula reducido [78, 79]. Pese a esto, si en estudios posteriores se puede determinar que efectivamente, este sistema se comporta como trampa de CO_2 al mismo tiempo que cataliza la reacción de oxidación de CO, podría ser un material interesante para aquellas aplicaciones que necesiten de ambas funciones al mismo tiempo.

6 CONCLUSIONES

Del conjunto de estos resultados, se puede concluir que se han conseguido sintetizar nanopartículas de morfología laminar con tamaño de partícula muy reducido del sistema $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en el intervalo de composición $0 < y < 0.5$. En el caso de las muestras libres de dopantes, las nanoplaquetas obtenidas, de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{ H}_2\text{O}$, tienen tamaños inferiores y se sintetizan en condiciones más suaves que en estudios anteriores publicados sobre estas fases. Las nanopartículas dopadas, con tamaño inferior a 5 nm de base y 1.5-3 nm de espesor, están constituidas por un número muy reducido de láminas, pudiéndose hablar prácticamente de fases delaminadas. Además, la obtención de nanopartículas ultradelgadas y la incorporación del dopante se consiguen mediante un método de síntesis en una sola etapa, a temperatura ambiente y en disolución acuosa.

Al incorporar Cu o Mn como dopantes en la estructura madre $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, se observa un descenso en el tamaño de partícula equiparable al conseguido con Ni. Sin embargo, en este caso no se ha conseguido obtener una fase pura y parte de los metales de transición añadidos se segregan formando fases secundarias.

Pese a las múltiples dificultades encontradas para realizar el estudio estructural por microscopía electrónica de alta resolución, los distintos análisis parecen indicar que las nanopartículas que componen las muestras conservan la estructura de la fase inicial $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ hasta sustitución de Co por Ni del 50 %. El estudio del estado de oxidación de los metales de transición presentes en las muestras parece indicar que el Co se encuentra en un estado de oxidación intermedio III-IV, de acuerdo con el contenido en Na determinado por ICP-OES, microsonda y EDS. En cambio parece que todo el Ni se encuentra como Ni(III), como cabía esperar por las condiciones en las que se realiza la síntesis.

La caracterización del comportamiento magnético pone de manifiesto la complejidad de los estados de spin del Co. Sin embargo los resultados obtenidos parecen apoyar la información suministrada por EELS, al indicar la presencia de Co (III) y Co(IV). El comportamiento termoeléctrico del sistema, aunque prometedor, no se ha podido concluir satisfactoriamente debido a que las pastillas en las que se conformó el material no poseían un valor de conductividad eléctrica suficiente. En principio, esto se achacó a una deficiente compactación de las pastillas, pero pese a los esfuerzos realizados en mejorar este factor, no se han conseguido progresos significativos.

Por último, se ha realizado la caracterización de la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ frente a la reacción de oxidación de CO. Pese a que, como se mencionaba en artículos de reciente publicación, no se han conseguido evidencias de la capacidad de estas fases para fijar el CO_2 producido en la reacción, la actividad catalítica de las muestras mejora en 200 °C la temperatura de conversión total que se había alcanzado anteriormente. Este estudio parece indicar que la incorporación de Ni en la estructura empeora dicha actividad catalítica. Sin embargo, en el caso de las fases libres de dopantes, un estudio pormenorizado y algunas adaptaciones en la síntesis, como puede ser la inclusión de otros elementos distintos al Ni, podría convertir este sistema en un catalizador con características prometedoras.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.C. Friedel. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*. **1873** (77) 211.
- [2] W. Soller and A.J. Thompson, *Physical Review*. **1935** (47) 644.
- [3] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, and D.B. Rogers. *Inorganic Chemistry*. **1971** (10) 719.
- [4] D. Baster, K. Dybko, M. Szot, K. Świerczek, y J. Molenda. *Solid State Ionics*. **2014** (262) 206-210
- [5] L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong y R. J. Cava. *Physical Review B*. **2006** (73) 174104.
- [6] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, y J.D. Robertson. *Journal of Electrochemical Society*. **1996** (143) 3203-3213
- [7] M. Stanley Whittingham. *Chemical Reviews*. **2004** (104) 4271-4301.
- [8] N. Leifer, O. Srur-Lavi, I. Matlahov, B. Markovsky, D. Aurbach, y G. Goobes. *Chemistry of Materials*. **2016** (28) 7594-7604.
- [9] J.J. Ding, Y.N. Zhou, Q. Sun, X.Q. Yu, X.Q. Yang, Z.W. Fu. *Electrochimica Acta*. **2013** (83) 388-393
- [10] C. Wadia, P. Albertus y V. Srinivasan. *Journal of Power Sources*. **2011** (196) 1593-1598.
- [11] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K. B. Hueso, J. Carretero-González, y T. Rojo. *Energy & Environmental Science*. **2012** (5) 5884.
- [12] B. E. Conway y W. G. Pell. *Journal of Solid State Electrochemistry*. **2003** (7) 637-644
- [13] Yong-Gang Wang, Zi-Dong Wang y Yong-Yao Xia. *Electrochimica Acta*. **2005** (50) 5641
- [14] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki. *Nature*. **2003** (422) 53.
- [15] I. Terasaki, Y. Sasago, y K. Uchinokura. *Physical Review B*. **1997** (56) R12685-R12687.
- [16] Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, y Q. Zhu. *Physical Review B*. **2005** (71) 024502.
- [17] N. Kaurav, K. K. Wu y Y. K. Kuo. *Physical Review B*. **2009** (79) 075105.
- [18] M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard y C. Delmas. *Journal of Electrochemical Society*, **2009** (156) A459-A467.
- [19] E. Levi y D. Aurbach. *Solid State Ionics*. **2014** (264) 54-68.
- [20] S. Drobz, M. Valvo, I. Saadoun, M. Dahbi y K. Edström. *Journal of Power Sources*. **2014** (266) 275-281.
- [21] G. Jeffrey Snyder y Eric S. Toberer. *Nature Materials*. **2008** (7) 105-114.
- [22] D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez y M. Antonietti. *ACS Nano*. **2011** (11) 9052-9061.
- [23] J.-Y. Kim, J.-I. Kim y W.-S. Seo. *Applied Physics Express*. **2011** (4) 065201
- [24] A. Lerf. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2004** (65) 553-563.
- [25] R. Besselink, T. M. Stawski, H. L. Castricum, D. H. A. Blank y J. E. ten Elshof. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** (114) 21281-21286.
- [26] R. E. Schaak y T. E. Mallouk. *Chemistry of Materials*. **2000** (12) 3427-3434.
- [27] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang, y M. Watanabe. *Journal of American Chemical Society*. **2003** (125) 3568-3575.
- [28] K. Manna, H.-N. Huang, W.-T. Li, Y.-H. Ho, y W.-H. Chiang. *Chemistry of Materials*. **2016** (28) 7586-7593.

- [29] Y. Matsuda, Y. Hamada, W. Seo Seon, y K. Koumoto. *Journal of Nanoscience and Technology*. **2006** (6) 1632-1638
- [30] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng, Q. Yu, X. Cai, J. Zhao, Z. Ren, H. Fang, F. Robles-Hernandez, S. Baldelli y J. Bao. *Nature Nanotechnology*. **2014** (9) 69-73.
- [31] C. Fouassier, G. Matejka, J. Reau y P. Hagenmuller. *Journal of Solid State Chemistry*. **1973** (6) 532.
- [32] M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi y I. Matsubara. *Journal of Applied Physics*. **2002** (41) 777-779.
- [33] M. Miclau, K. Bokinala y N. Miclau. *Materials Research Bulletin*. **2014** (54) 1-5.
- [34] X. Petrissans, A. Betard, D. Giaume, P. Barboux, B. Dunn, L. Sicard y J.-Y. Piquemal. *Electrochimica Acta*. **2012** (66) 306-312
- [35] J. Chivot, L. Mendoza, C. Mansour, T. Pauporté y M. Cassir. *Corrosion Science*. **2008** (50) 62-69
- [36] H. Stephen y T. Stephen. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Vol 1, part 1*, Macmillan, New York **1963**, p. 678.
- [37] S. P. Pinho y E. A. Macedo. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2005** (50) 29-32
- [38] J. L. Ellingboe y J. H. Runnels. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **1966** (11) 323-324
- [39] I. Terasaki, I. Tsukada e Y. Iguchi. *Physical Review B*. **2002** (65) 195106.
- [40] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Brussels, **1966** p. 286.
- [41] X. Zhang, W. Miao, C. Li, X. Sun, K. Wang e Y. Ma. *Materials Research Bulletin*. **2015** (71) 111-115
- [42] H. Kuzmany. *Solid State Spectroscopy*. Springer, London, **2009** p. 297.
- [43] D. B. Williams y C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Text Book for Materials Science*. Springer, London, **2009**.
- [44] H. Hojo, T. Mizoguchi, H. Ohta, S.D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto e Y. Ikuhara. *Nano Letters*. **2010** (10) 4668-4672
- [45] S. Lee, Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Nitaka, H. Takagi, Y.L. Tanishiro, K. Takayanagi. *Journal of Applied Physics*, **2011** (109) 113530(1)-(4)
- [46] R.F. Egerton, P. Li y M. Malac. *Micron*, **2004** (35) 399-409.
- [47] D.H. Pearson, C.C. Ahn y B. Fultz. *Physical Review B*, **1993** (47) 8471-8478
- [48] S. R. English, J. Wu, y C. Leighton, *Physical Review B*. **2002** (65) 220407(R)// S. Geremla, G. Nardin, R. Mosca L. Randaccio and E. Zangrando. *Solid State Communications*. **1989** (72) 333-336
- [49] J.-M. Chen, Y.-Y. Chin, M. Valldor, Z. Hu, J.-M. Lee, S.-C. Haw, N. Hiraoka, H. Ishii, C.-W. Pao, K.-D. Tsuei, J.-F. Lee, H.-J. Lin, L.-Y. Jang, A. Tanaka, C.-T. Chen y L. H. Tjeng. *Journal of American Chemical Society*. **2014** (136) 1514-1519.
- [50] Z. L. Wang, J. S Yin, Y. D. Jiang, *Micron*. **2000** (31) 571-580.
- [51] Z. L. Wang y J. S. Yin, *Philosophical Magazine B*. **1998**, (77) 49-65.
- [52] M. Varela, J. Gázquez, y S. J. Pennycook. *Materials Research Bulletin*. **2012** (37) 29-35.
- [53] L. Zhang, J. Tu, L. Lyu y C. Hu. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016** (181) 561-569.

- [54] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **1976** (A32) 751–767.
- [55] A. Zorkovska, A. Baran, M. Kajnakova, A. Feher, J. Sebek, E. Santava, C. T. Lin, y J. B. Peng. *Physica Status Solidi*, **2010** (247) 665-667.
- [56] M. L. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H.W. Zandbergen, T. He, R. J. Cava y N. P. Ong. *Physical Review Letters*. **2004** (92) 247001.
- [57] I. Terasaki, Y. Sasago y K. Uchinokura. *Physical Review B*. **1997** (56) R12685.
- [58] R. Ray, A. Ghoshray, K. Ghoshray, and S. Nakamura. *Physical Review B*. **1999** (59) 9454.
- [59] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava & N. P. Ong. *Nature*. **2003** (423) 425-428.
- [60] M. Blangero, D. Carlier, M. Pollet, J. Darriet, C. Delmas, and J.-P. Doumerc. *Physical Review B*. **2008** (77) 184116.
- [61] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, INC. EE.UU. **2009**.
- [62] E. Altin, E. Oz, S. Demirel, A. Bayri. *Applied Physics A*. **2015** (119) 1187-1196.
- [63] H.-J. Lin, Y. Y. Chin, Z. Hu, G. J. Shu, F. C. Chou, H. Ohta, K. Yoshimura, S. Hébert, A. Maignan, A. Tanaka, L. H. Tjeng, and C. T. Chen. *Physical Review B*. **2010** (81) 115138.
- [64] Y. Wang, N. S. Rogado, R. J. Cava & N. P. Ong. *Nature*. **2003** (423) 425
- [65] S. P. Bayrakci, I. Mirebeau, P. Bourges, Y. Sidis, M. Enderle, J. Mesot, D. P. Chen, C. T. Lin y B. Keimer. *Physical Review Letters*. **2005** (94) 157205.
- [66] Rowe, D. M. (ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, **1995**.
- [67] Dresselhaus, M. S. *et al. Advanced Materials*. **2007** (19) 1043-1053.
- [68] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat. *International Materials Reviews*. **2003** (48) 45-66.
- [69] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid y M. G. Kanatzidis. *Nature*. **2014** (508) 373.
- [70] F. Serrano-Sánchez, M. Gharsallah, N. M. Nemes, F. J. Mompean, J. L. Martínez y J. A. Alonso. *Applied Physics Letters*. **2015** (106) 083902.
- [71] Y. Wu, J. Wang, X. Yaer, L. Miao, B. Zhang, F. Guo y S. Zhang. *Functional Materials Letters*. **2016** (9) 1650010.
- [72] M. Butel, L. Gautiera y C. Delmas. *Solid State Ionics*. **1999** (122) 271-284.
- [73] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, and H. Pfeiffer. *Chemical Engineering Journal*. **2015** (271) 106-113.
- [74] E. Vera, B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, and H. Pfeiffer. *RSC Advances*. **2016** (6) 2162.
- [75] X. Lu, D. Jin, S. Wei, Z. Wang, C. An, and W. Guo. *Journal of Materials Chemistry A*. **2015** (3) 12118-12132.
- [76] S. N. Reddy, S. Nanda, A. K. Dalai, J. A. Kozinsk. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2014** (39) 6912-6929.
- [77] A. Sandoval, C. Louis, R. Zanella. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2013** (140-141) 363-377.
- [78] X. Xie, Y. Li1, Z.-Q. Liu, M. Haruta, and W. Shen. *Nature*. **2009** (458) 746-749.
- [79] M. Zhou, L. Cai, M. Bajdich, M. García-Melchor, H. Li, J. He, J. Wilcox, W. Wu, A. Vojvodic, and X. Zheng. *ACS Catalysis*. **2015** (5) 4485-4491.
- [80] S. Wang, C. An, and Q.-H. Zhang. *Journal of Materials Chemistry A*. **2013** (1) 3540-3550.
- [81] K. Oh-ishi, Y. Matsukura, T. Okumura, Y. Matsunaga, R. Kobayashi. *Journal of Solid State Chemistry*. **2014** (211) 162-169.

- [82] M. R. Stonora, T. E. Ferguson, J. G. Chena, and A-H. Park. *Energy & Environmental Science*. **2015** (8) 1702-1706.
- [83] S. J. Gregg and K. S. W. Sing. Academic Press London & New York, London, **1967**.
- [84] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Oliver, F. Rodriguez Reinoso, J. Rouquerol, and S. W. Sing. *Pure Applied Chemistry*. **2015**.
- [85] M. Y. Guo, F. Liu, J. Tsui, A. A. Voskanyan, A. M. Ching Ng, A. B. Djuricic, W. K. Chan, K.-Y. Chan, C. Liao, K. Shih, and C. Surya. *Journal of Materials Chemistry*. **2015** (3) 3627-3632.
- [86] J.-Q. Lu, C.-X. Sun, N. Li, A.-P. Jia, M.-F. Luo. *Applied Surface Science*. **2013** (287) 124-134.

Capítulo III:
Nanoóxidos de Manganeso con
Estructura Birnesita y Hollandita

1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dedicado al diseño de una síntesis alternativa para la obtención de dos óxidos complejos de manganeso. Se trata de dos estructuras distintas del mismo sistema K-Mn-O, la birnesita K_xMnO_2 , de estructura laminar y la hollandita $K_xMn_8O_{16}$, de estructura túnel.

El óxido laminar birnesita es un compuesto de intercalación que toma su nombre del mineral de composición $(Na_{0.7}Ca_{0.3})Mn_7O_{17} \cdot 2.8H_2O$, que se describió, por primera vez, a partir de una muestra extraída en Birness, Escocia, en 1956 [1]. Desde entonces se han encontrado minerales similares en muchos sistemas geológicos. Es una fase abundante en suelos de todo tipo, aunque es especialmente común en el suelo oceánico, recubriendo depósitos de otros minerales en forma de agregados con elevada superficie específica [2]. La influencia química de la birnesita, como en el caso de otros óxidos de manganeso, es de vital importancia para la regulación de la concentración de metales pesados en las aguas de nuestro planeta [3]. Estas fases actúan como trampas naturales de cationes metálicos disueltos en los océanos y ríos, gracias a su capacidad de absorberlos intercalándolos en su estructura. De hecho, se utilizan en piscinas de descontaminación de yacimientos mineros [4]. Su elevada reactividad química también beneficia a su actividad medioambiental, sobre todo como agente oxidante de distintos contaminantes. Por ejemplo, es capaz de oxidar el tóxico As(III) a As(V), una especie mucho más fácil de eliminar mediante métodos de tratamiento de aguas convencionales [5]. Como se verá más adelante, muchas de las aplicaciones de los óxidos con estructura birnesita obtenidos sintéticamente están relacionadas con estos aspectos.

La estructura birnesita fue determinada por Post y Veblen en 1990 mediante microscopía electrónica de transmisión y refinamiento Rietveld [6]. Es uno de los polimorfos del MnO_2 , concretamente el δ - MnO_2 . Puede definirse como formado por láminas de octaedros MnO_6 elongados, que comparten aristas a lo largo del plano ab de la estructura, intercaladas por cationes monovalentes y moléculas de agua, muy similar a la estructura de las cobaltitas laminares descrita

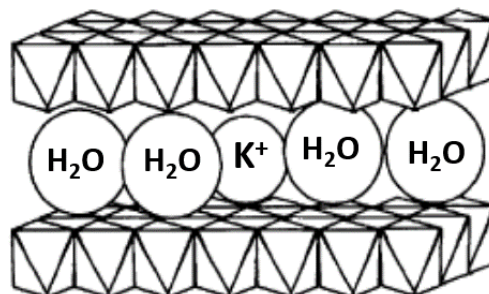


Figura 3.1 Representación de la estructura birnesita en la que se observan las láminas de octaedros MnO_6 compartiendo aristas intercaladas por K^+ y moléculas de agua.

en el capítulo anterior. Los defectos más comunes encontrados en esta estructura son vacantes aniónicas y migraciones de átomos de manganeso al espaciado interlaminar [7]. En este sistema coexisten átomos de manganeso con estados de oxidación III y IV, por lo que las láminas de octaedros están cargadas positivamente. Esta carga se compensa con la intercalación de cationes en el espaciado interlaminar. En el caso que nos ocupa, el catión monovalente es el potasio, y tanto éste como las moléculas de agua del espacio interlaminar, ocupan posiciones aleatorias y, en general, desordenadas. Existe por lo menos una composición en la que los cationes monovalentes y las moléculas de agua están ordenados, provocando una fase con orden de cargas. Esta situación se ha descrito, recientemente, en el sistema Na_xMnO_2 para $x = 5/8$ [8]. La fase $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial C2/m y parámetros de celda: $a = 0.5149(2)$ nm, $b = 0.2843(1)$ nm, $c = 0.7176(3)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,76(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

De la misma forma que el mineral del que toma su nombre, la birnesita sintética se ha estudiado por su capacidad de intercambio iónico [9]. Partiendo de distintas fases birnesita, con diferentes cationes monovalentes intercalados, el sistema es capaz de sufrir reacciones de intercambio topotácticas reversibles con índices de sustitución del 80-90 %. Esto quiere decir que la estructura únicamente sufre una expansión de la distancia basal entre láminas de MnO_2 , expandiendo y contrayendo la estructura, capturando y liberando gran variedad de metales en disolución. Igual que sucede con muestras minerales naturales, la principal aplicación de la birnesita sintética es la depuración de aguas residuales, principalmente producto de actividades mineras. Esta capacidad de intercambio iónico, concretamente en fases litiadas, puede también explotarse para la utilización de este sistema como electrodos de baterías de ion litio [10].

Los cátodos de baterías de ion litio que se comercializan actualmente están, generalmente, basados en el cobalto [11]. Además de los problemas de abastecimiento de litio comentados en el capítulo II, la extracción de cobalto metálico, necesaria para la producción de estos materiales, acarrea ciertos problemas sociales y económicos. En 2005, el 40 % de la extracción mundial de cobalto se concentró en la República Democrática del Congo [12] y en 2012, tras una breve contracción de la producción, ésta creció hasta el 42 % [13]. El problema radica en que estos datos son las cifras oficiales proporcionadas por las instituciones internacionales. Si se considera cierta la situación descrita en un artículo de 2016 en *The Washington Post* [14], entre el 10 y el 25 % de la producción mundial de cobalto se extrae en minas artesanales en condiciones

nulas de seguridad, en régimen de semi-esclavitud y utilizando niños como mano de obra. Debido a estos factores, existe un importante esfuerzo de investigación para sustituir el cobalto por otros metales de transición en la fabricación de electrodos de baterías de ion litio. Entre los posibles candidatos se encuentran los óxidos de manganeso con estructura birnesita. Dependiendo del método de síntesis, se pueden obtener capacidades del orden de $200 \text{ mA h}\cdot\text{g}^{-1}$ [15]. Pese a que parecen presentar ciertos problemas de degradación, tras someter las muestras a ciclos de carga/descarga, parecen mantener capacidades de $150 \text{ mA h}\cdot\text{g}^{-1}$ durante largos periodos de vida operativa. Estos valores, moderadamente positivos, de la fase litiada, presentan la ventaja de poder producir el material de manera fácil y económica gracias a un método de síntesis sencillo y a unas materias primas mucho más económicas, sin las repercusiones negativas de las utilizadas actualmente. Los intentos por mejorar el comportamiento de los óxidos con estructura birnesita se centran, principalmente, en dopar estas fases con diferentes metales de transición. Por ejemplo, al incorporar pequeñas cantidades de Ni, la capacidad del electrodo aumenta hasta $213.4 \text{ mA h}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 80 ciclos [16].

Además de las propiedades de estos óxidos, relacionadas con la elevada movilidad iónica que presentan, también se ha estudiado su aplicación en otros campos. Como en el caso de las cobaltitas de sodio (ver capítulo II), los óxidos tipo birnesita también se han proyectado como materiales para la fabricación de supercapacitores [17], obteniéndose valores moderadamente altos de capacitancia para la fase con potasio, $110 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, particularmente interesantes si se considera su baja superficie específica ($17 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Se han ideado distintas formas de mejorar el comportamiento supercapacitivo de estas fases, por ejemplo, incorporando vanadio en la estructura [18]. Al dopar con un 15 % de vanadio la capacitancia del material aumenta hasta $246 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 200 ciclos. También se han probado los óxidos de manganeso tipo birnesita como catalizadores en reacciones de oxidación de CO, sobre todo en fases dopadas con otros metales de transición [19]. La actividad de estos compuestos es relativamente baja debido, principalmente, a su baja superficie específica y a su baja estabilidad térmica, sobre todo comparándola, como se discutirá a continuación, con la de otros óxidos de manganeso con estructuras túnel. La baja estabilidad térmica de la birnesita se debe al agua que contiene en su espacio interlamilar. Estas moléculas de agua estabilizan la estructura, así que cuando la temperatura es lo suficientemente elevada para eliminarla la estructura colapsa dando lugar a mezclas de Mn_3O_4 y MnO_2 .

Se han publicado gran cantidad de métodos de obtención de birnesitas, tanto como material masivo como nanoestructurado. Inicialmente, estas fases se obtuvieron en *bulk* mediante método cerámico [6] y, más recientemente, se han sintetizado monocristales de cerca de 20 μm utilizando un método de sales fundidas [20]. La obtención de nanoplaquetas de distintos tamaños se puede llevar a cabo mediante distintas estrategias. La manera más sencilla es por coprecipitación de nitratos o sulfatos de manganeso (II) en medio básico y utilizando un agente oxidante como el tiosulfato sódico o el peróxido de hidrógeno [21]. Este método produce nanocopos pequeños pero de baja cristalinidad. Este aspecto se puede mejorar al aplicar un método sol-gel, aunque a costa de un crecimiento del tamaño de partícula [22]. A su vez, Komaba *et al*, han obtenido nanoplaquetas de birnesita al activar electroquímicamente nanopartículas de Mn_3O_4 [23]. Por otra parte, la síntesis solvothermal asistida por microondas de estas fases produce nanoestructuras en forma de flor con una elevada superficie específica [24]. Estructuras similares a éstas se pueden obtener también por un método de coprecipitación en varias etapas [25], que da como resultado nanoestructuras con un núcleo de MnO_2 amorfo, sobre el cual crecen de manera jerárquica nanoplaquetas de estructura birnesita.

Un aspecto importante de los óxidos birnesita, y que ha focalizado gran parte de las investigaciones en esta área, es su uso como precursor sólido de otras fases de óxidos de manganeso [21]. Mediante un tratamiento hidrotermal en

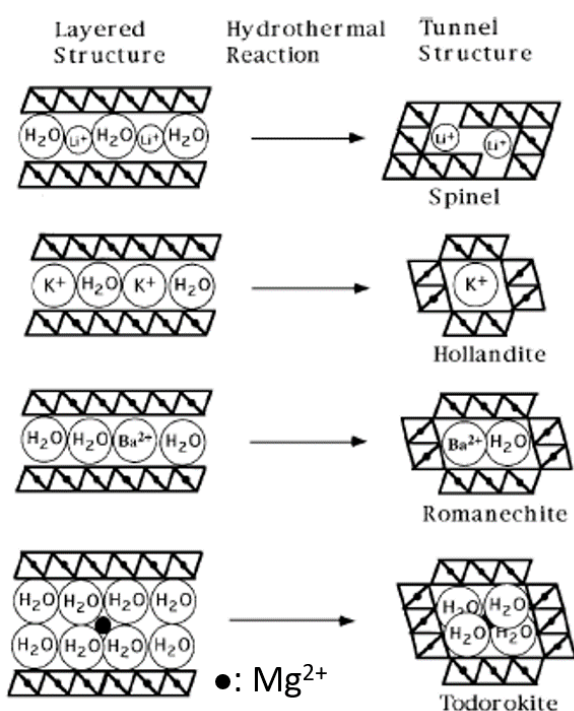


Figura 3.2 Ejemplos de conversiones hidrotermales de estructuras laminares a estructuras túnel de óxidos de manganeso [21].

determinadas condiciones y partiendo de birnesitas intercaladas con distintos cationes alcalinos, se pueden obtener diferentes fases de óxidos de manganeso con estructuras túnel (figura 3.2). Las láminas de octaedros MnO_6 colapsan alrededor del catión alcalino, que actúa de plantilla, para generar canales de distintos tamaños en función del radio del metal alcalino. Estos canales se extienden a lo largo de toda la estructura produciendo los “túneles” que dan nombre a este conjunto de compuestos. Además, este proceso hidrotermal permite

obtener óxidos de manganeso con estructuras túnel de tamaño de partícula nanométrico.

Una de estas estructuras túnel es la hollandita, también llamada criptomelano. Ambos nombres se utilizan de manera indistinta pero hacen referencia a dos minerales distintos: la hollandita ($\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) y el criptomelano ($\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$), hallados ambos, como en el caso de la birnesita, en los lechos marinos [26]. En un principio, se pensó que eran estructuras distintas, dentro de lo que Burns y Burns llamaron familia de los óxidos de manganeso con estructura en anillo [27]. Posteriormente, estos mismos autores reclasificaron estos compuestos, denominándolos óxidos de manganeso con estructura túnel, término utilizado hasta nuestros días [28]. Se demostró que, en ambos casos, el esqueleto de óxido de manganeso que determina la estructura es idéntico y sólo difieren en la ocupación de los túneles, manteniéndose el primer nombre para el tipo estructural y asignando el segundo al óxido con potasio en sus canales.

La estructura puede describirse tomando como unidad constitutiva dímeros de octaedros MnO_6 que comparten aristas. Estos dímeros se unen entre sí mediante compartición de vértices en el plano ab , formando canales de 2×2 octaedros que se extiende a lo largo de la dirección del eje c de la estructura. El esqueleto del óxido de manganeso lo constituye la asociación de los dímeros de octaedros; los cationes K^+ se alojan en los túneles de la estructura (figura 3.3). Existen dos politipos de esta estructura [29]. El primero cristaliza en el sistema tetragonal con grupo espacial $I4/m$ y parámetros de celda: $a = 0.996 \text{ nm}$ y $c = 0.286 \text{ nm}$. El segundo cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial $C2/m$ y parámetros de celda: $a = 1.003 \text{ nm}$, $b = 0.288 \text{ nm}$, $c = 0.990 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, y β

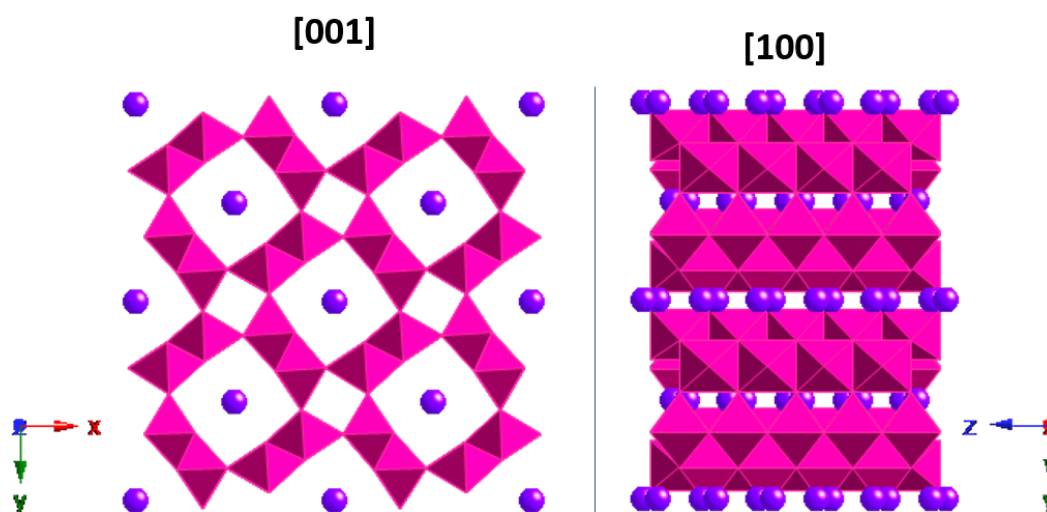


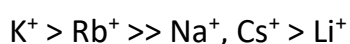
Figura 3.3 Esquema de la estructura hollandita tetragonal vista a lo largo de la dirección [001] (izquierda) y [100] (derecha).

= 90.42 °. Como se puede observar por los valores de los parámetros de celda de ambos politipos, se trata de estructuras muy similares en las que una mayor distorsión de los octaedros provoca el descenso de simetría.

Los óxidos de manganeso con estructura hollandita han sido estudiados en profundidad debido a sus múltiples aplicaciones. En primer lugar, igual que en las birnesitas, los cationes o moléculas confinadas en los canales de la estructura, poseen una elevada movilidad al estar débilmente unidos al esqueleto del óxido de manganeso. Además, en el caso de las óxidos con estructura túnel, el esqueleto es lo suficientemente robusto como para aguantar la desintercalación total de los cationes metálicos alojados en los canales. Estos se intercambian por protones del medio, provocando gran afinidad del compuesto por especies del tamaño adecuado para que quepan en los túneles. De esta manera se crean los llamados *ion/molecular sieves* octaédricos (OMS), otra forma común de llamar a los óxidos de manganeso con estructuras túnel [29]. Para producir la estructura denominada “vacía”, basta con suspender el material en una disolución diluida de ácido nítrico repetidas veces y lavar con agua desionizada hasta pH neutro. La afinidad de estos compuestos por un catión concreto se mide según el coeficiente de distribución, K_d , que se define como:

$$\text{Ec. 1} \quad K_d(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}) = \frac{\text{incorporación del ion (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ de muestra)}}{\text{concentración del ion (mg}\cdot\text{mL}^{-1}\text{ de disolución)}}$$

Cuanto mayor sea el valor de K_d , mayor será la afinidad del material por el catión estudiado [30]. La hollandita vacía, también llamada OMS-2 (el 2 proviene del tamaño de los túneles 2x2), presenta el siguiente orden de afinidades:



Por esta razón, al sumergir OMS-2 en una disolución que contenga K^+ o Rb^+ , estos cationes pueden ser selectivamente eliminados de la disolución de manera casi total. Además de cationes metálicos, los OMS-2 también muestran afinidad por algunas moléculas de tamaño reducido como el amoníaco [31]. La estructura electrónica del compuesto varía con la inserción/desintercalación del catión alojado en los túneles. De esta manera se puede llegar a calibrar la respuesta en la conductividad eléctrica del material con la cantidad y el tipo de iones intercalados, actuando como sensor de la sustancia medida [32].

De nuevo, otra forma de aprovechar la movilidad y la flexibilidad del contenido de los cationes alojados en los canales de la estructura es la utilización de estas fases como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía. Nanoestructuras tipo hollandita, con los canales libres de cualquier catión, se han

probado como electrodo en baterías de Li [33]. Primero, se introduce OMS-2 en una disolución de nitrato e hidróxido de Li, para que los canales absorban parte de él, de forma que lo que se inserta en la estructura es, en realidad, Li_2O , de tamaño comparable al de los canales de la hollandita. La capacidad del electrodo después de varios ciclos de carga/descarga es moderada, estabilizándose en un valor de $150 \text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$. Una forma de mejorar este aspecto, según un artículo publicado recientemente, consiste en utilizar fases tipo hollandita con los canales parcialmente ocupados por K^+ [34]. Al vaciar completamente los canales, éstos sufren un estrechamiento que dificulta la entrada de otros cationes, empeorando la capacidad y la ciclabilidad de la fase al actuar como electrodos. La capacidad de alojar distintos cationes en los canales también se ha intentado aprovechar para fabricar electrodos de baterías secundarias de ion Mg [35]. En este caso, se ensaya el comportamiento de una fase OMS-2 intercalada con potasio o con plata. El efecto positivo que ejerce la ocupación parcial de los canales por un catión de mayor tamaño se vuelve a poner de manifiesto en este estudio. La hollandita de potasio tiene mayor capacidad de intercalación de Mg^{2+} y se comporta mejor después de varios ciclos de carga/descarga.

El mayor volumen de trabajos publicados sobre la funcionalidad de estos compuestos se centra en sus propiedades catalíticas. El estado de oxidación mixto del manganeso, la elevada superficie específica y la posibilidad de incorporar dopantes, tanto en los canales como en el esqueleto de estas fases, convierten a estos óxidos en buenos candidatos para catalizar una gran variedad de reacciones. Por ejemplo, se han probado estas fases, tanto dopadas como libres de dopantes, en reacciones de oxidación de CO [36-38], oxidación de NO [39], oxidación de compuestos orgánicos volátiles [40-44] y reformado de alcoholes [45, 46]. De manera general, presentan una actividad reseñable en la catálisis de todas estas reacciones. En casi todos estos procesos se incorporan dopantes, como Ag, Ce, Zr o V, tanto en el esqueleto como en forma de cationes intercalados en los túneles.

La mayoría de estas aplicaciones está vinculada a la utilización de estos compuestos en forma de nanopartículas. Por tanto, además de la obtención de estas estructuras como sólidos masivos [20, 47], gran parte de los esfuerzos en la síntesis de estos materiales se ha enfocado a la obtención de nanoestructuras, más concretamente nanohilos. Las estrategias encontradas en la bibliografía para la obtención de nanohilos con estructura hollandita se pueden clasificar en dos grupos: aquéllas que transcurren a través de un intermedio sólido tipo birnesita, y las que dan lugar directamente a nanohilos hollandita desde los precursores de

los metales que la componen. Un ejemplo del primer método ya se mencionó al hablar de los posibles usos de la birnesita [21]. Dentro del segundo tipo de estrategia sintética, existen numerosas variaciones. El camino de síntesis común a todos estos métodos es la oxidación de un precursor de Mn^{2+} utilizando permanganato potásico. Las condiciones de síntesis varían en función del precursor de Mn(II) elegido. En el trabajo publicado por Valente *et al* se comparan las dos variantes más utilizadas [48]. La diferencia más significativa entre los dos métodos es que en la reacción que utiliza los reactivos en estado sólido se obtienen nanohilos más cortos. Una tercera estrategia de síntesis directa alternativa sería la propuesta por Portehault *et al* [49]. Según este método, se utiliza sulfato de manganeso (II) sustituyendo al acetato, de manera muy similar a la ruta sintética citada anteriormente para la obtención de birnesitas [7], donde las diferencias principales son el pH y la concentración de reactivos utilizadas en cada caso.

La síntesis de fases hollandita dopas con distintos metales de transición, también se lleva a cabo a través de las dos estrategias generales descritas para la obtención de fases puras. En la mayoría de los artículos existe cierta confusión acerca de la localización de los dopantes, sustituyendo al manganeso en el esqueleto del óxido o sustituyendo al potasio en los canales. Excepto en las reacciones de intercambio iónico donde el dopante sólo puede estar localizado en los túneles, en aquéllas en las que se obtiene directamente la hollandita, el dopante puede localizarse indistintamente en el esqueleto o en los canales. Ejemplos como este se pueden encontrar en fases dopadas con Ce [44], Ag [37, 38], Zr [46], con Ni, Cu, Fe [41] y V [42, 50]. Se han encontrado pocas excepciones en las que los autores ponen especial cuidado para diferenciar entre dopaje en canal y en esqueleto. La primera, publicada por Cai *et al*, incorpora hierro al esqueleto de la hollandita partiendo de una birnesita dopada con este metal [51]. Para asegurarse que no hay cationes Fe^{3+} ocluidos en el espaciado de la birnesita, antes del tratamiento térmico realizan un intercambio iónico en una disolución saturada de KCl. En otro caso, se parte de birnesitas dopadas con Cr para la obtención de la hollandita [52]. En esta ocasión los autores explotan todas las posibles combinaciones delimitando mediante intercambios iónicos las posiciones ocupadas por el dopante.

Después de realizar esta revisión bibliográfica de las abundantes publicaciones sobre estos dos sistemas, birnesita y hollandita, se echa en falta un estudio sistemático sobre la influencia de las posiciones de los dopantes en la actividad catalítica de estas fases. Una vez puesto a punto el método de síntesis para la

obtención de nanoplaquetas de cobaltitas laminares descrito en el capítulo anterior, parece que esta estrategia de síntesis puede ser adecuada a la obtención de birnesitas con tamaño de partícula muy reducido. Con la vista puesta en el comportamiento catalítico de los óxidos de manganeso, el objetivo de esta parte del trabajo consiste en la obtención de nanocopos de estructura birnesita, sustituyendo parte del manganeso por distintos metales de transición y tierras raras. Al partir de estos precursores sólidos, nuestra hipótesis inicial es que se podrían obtener nanhilos de óxido de manganeso con estructura hollandita, en los que se incorporaran en su esqueleto los distintos dopantes. Una vez se haya optimizado el método de síntesis, nuestro objetivo se dirige a producir, mediante intercambio iónico, hollanditas en las que estos mismos dopantes se alojen en los canales de la estructura. De esta manera, se podrían obtener parejas de muestras en las que se haya conseguido insertar selectivamente el mismo dopante en los túneles o en el esqueleto de las hollanditas producidas. El siguiente paso, consistiría en la caracterización de la actividad catalítica de estas parejas de muestras frente a distintas reacciones, como oxidación de monóxido de carbono u oxidación de hidrocarburos. Al proceder de esta manera, se pondría de manifiesto la influencia que cada dopante ejerce sobre la actividad catalítica del material al ocupar una de las dos posibles posiciones en la estructura.

Para intentar alcanzar estos objetivos, sería interesante obtener los nanohilos de estructura hollandita dopadas mediante un método directo, sin pasar por la birnesita. Sin embargo, creemos que la utilización de birnesitas de tamaño de partícula reducido puede aportar una serie de ventajas al producto final. En primer lugar, al poder analizar las birnesitas obtenidas, se puede determinar su composición y la influencia de ésta en el producto final hollandita. Además, partir de un intermedio con tamaño de partícula reducido puede originar una disminución del tamaño de los nanohilos obtenidos al final del proceso, aumentando la superficie específica de la fase catalíticamente activa. Por último, la principal desventaja que podría presentar el producto final, es que los nanohilos fueran policristalinos o que tuvieran regiones amorfizadas. Sin embargo, según varios autores, esto podría suponer una mejora en su comportamiento catalítico [53].

Los resultados que se discuten a continuación son parte de un trabajo que se encuentra todavía en desarrollo. Hasta la fecha, se ha conseguido poner a punto la síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso con estructura birnesita, con la posibilidad de incorporar una serie de dopantes como Ce, Fe, Ti o Ni. También se ha realizado la caracterización estructural y composicional de estas fases. Por

último, se ha realizado la transformación de las fases birnesita a nanohilos de estructura hollandita mediante un proceso hidrotermal a baja temperatura. En cuanto a la caracterización funcional de los productos obtenidos, únicamente se ha llevado a cabo una caracterización preliminar del comportamiento magnético del producto final.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método de síntesis para la obtención de nanohilos de óxido de manganeso con estructura hollandita se basa en una estrategia en dos etapas que transcurre a través de un intermedio sólido de estructura birnesita.

El óxido de manganeso birnesita, $K_x\text{MnO}_2$, se obtiene mediante una reacción de coprecipitación en medio básico similar a la utilizada en la síntesis de cobaltitas laminares del capítulo anterior. La estrategia para la obtención de la fase birnesita consiste en producir el hidróxido de manganeso (II) por acción de una base y, al mismo tiempo, el oxidante presente en la disolución, oxida Mn(II) a Mn(III) y (IV) que se estabilizan en la estructura buscada (polimorfo $\delta\text{-MnO}_2$ localizado en el área resaltada en naranja en el diagrama de Pourbaix de la figura 3.4). El medio de reacción debe tener una alta concentración de iones K^+ que se intercambien por los protones que puedan ocupar el espaciado interlaminar. Todos estos procesos ocurren en la misma etapa. El medio básico necesario para estabilizar el intermedio de reacción se consigue utilizando hidróxido de potasio. Además, esta

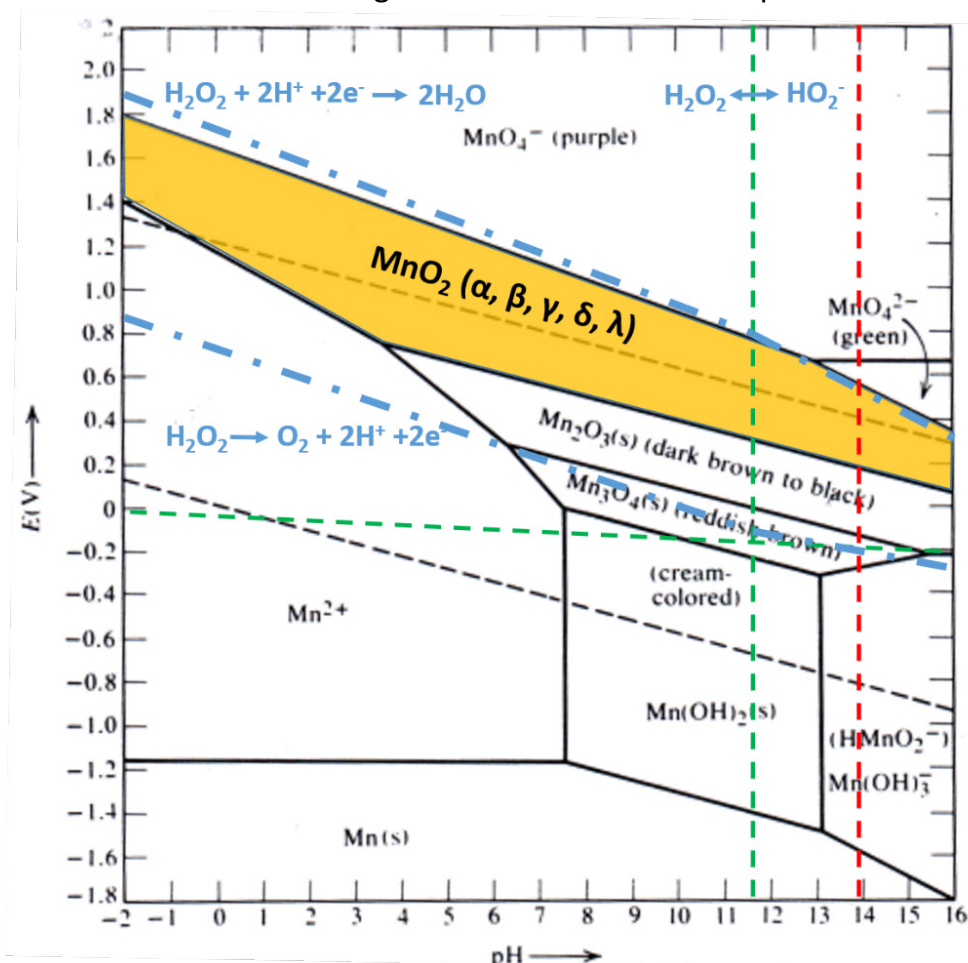


Figura 3.4 Diagrama de Pourbaix del sistema Mn- H_2O a 25 °C [54]. Se ha resaltado en naranja la zona de estabilidad del $\gamma\text{-MnOOH}$. En azul se han superpuesto los potenciales de reducción frente al pH de las semirreacciones de reducción y oxidación del H_2O_2

especie crea en la disolución la concentración necesaria de K^+ que actúa como fuerza directora de la reacción de intercambio.

El agente oxidante elegido es el peróxido de hidrógeno. En otras síntesis similares utilizan otros agentes oxidantes menos sensibles al pH de la disolución como el tiosulfato [55, 56], pero al utilizar H_2O_2 se evita la presencia de aniones que darían como resultado sales que deberían ser eliminadas para poder aislar la fase birnesita objetivo. Para determinar si el poder oxidante del peróxido de hidrógeno es el idóneo para alcanzar las condiciones en las que se estabiliza la fase buscada, se ha calculado el diagrama de Pourbaix del H_2O_2 [57] (líneas discontinuas azules en la figura 3.4):

Partiendo de su equilibrio de disociación ácido-base:



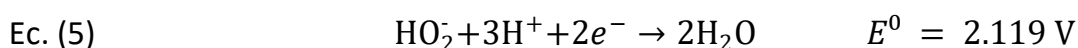
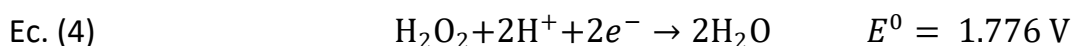
La constante de disociación de este equilibrio, K_a , y su ecuación es [58]:

$$\text{Ec. (2)} \quad K_a = \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 2.4 \cdot 10^{-12}$$

Tomando logaritmos se obtiene:

$$\text{Ec. (3)} \quad \log \frac{[HO_2^-]}{[H_2O_2]} = \text{pH} - 11.63$$

Así, se determina que a pH mayores a 11.63 (línea verde vertical discontinua en la figura 3.4), la especie mayoritaria deja de ser el H_2O_2 para pasar a serlo su base conjugada. Las semirreacciones de reducción que tendrán lugar a ambos lados de este valor de pH son:



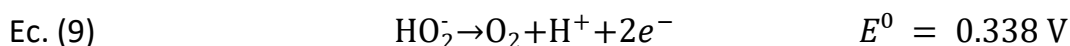
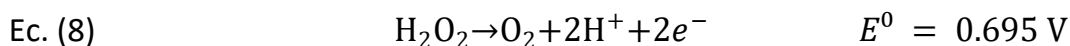
Como la concentración de estas especies es distinta de 1 M, se ha de corregir el potencial de cada semirreacción de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\text{Ec. (6)} \quad E = 1.776 + \frac{RT}{2F \cdot \log e} \cdot \log[H_2O_2] - \frac{RT}{F \cdot \log e} \cdot \text{pH}$$

$$\text{Ec. (7)} \quad E = 2.119 + \frac{RT}{2F \cdot \log e} \cdot \log[HO_2^-] - \frac{3RT}{2F \cdot \log e} \cdot \text{pH}$$

Siendo $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $F = 96485.33289 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Las ecuaciones (6) y (7) delimitan la zona del diagrama por debajo de las cuales el H_2O_2 se comporta como oxidante (línea discontinua azul superior en la figura 3.4).

Las semirreacciones de oxidación del H_2O_2 y de su base conjugada son:

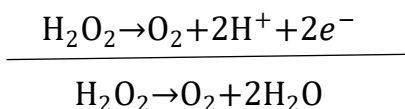


Igual que en el caso de las semirreacciones de reducción, los potenciales deben ser corregidos para adecuarlos a las condiciones experimentales:

$$\text{Ec (10)} \quad E = 0.695 + \frac{RT}{2F \cdot \log e} \cdot \log \frac{p(\text{O}_2)}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{RT}{F \cdot \log e} \cdot \text{pH}$$

$$\text{Ec. (11)} \quad E = 0.338 + \frac{RT}{2F \cdot \log e} \cdot \log \frac{p(\text{O}_2)}{[\text{HO}_2^-]} - \frac{RT}{2F \cdot \log e} \cdot \text{pH}$$

Siendo $p(\text{O}_2)$ la presión parcial del oxígeno. Estas dos ecuaciones delimitan la región en la que el H_2O_2 actúa como reductor (línea azul discontinua inferior de la figura 3.4). Por encima de esta línea, las especies con mayor potencial de reducción que el agua oxigenada se reducirán con producción de oxígeno gas. Esta zona intermedia se conoce como zona de dismutación. En principio, en esta área se podrían dar las dos semirreacciones de manera conjunta:



Sin embargo, la dismutación del H_2O_2 tiene una cinética muy lenta y la oxidación del Mn^{2+} presente en el medio se completará mucho más rápidamente.

Una vez hechas estas consideraciones, el procedimiento de síntesis, en una preparación estándar, consiste en mezclar una disolución de 2.2467 g de KOH (Sigma-Aldrich 99.99 %) en 50 ml de agua mili-Q y 1.02 ml de una disolución de H_2O_2 al 30 % (exceso del 100 %, Sigma-Aldrich) en un matraz de 250 ml de fondo redondo de teflón. A esta mezcla, se inyectan rápidamente 5 ml de una disolución 1 M de nitrato de manganeso (II) tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % Sigma-Aldrich) a temperatura ambiente y bajo agitación intensa. Inmediatamente después de la adición del precursor de Mn aparece un precipitado marrón oscuro/negro. Este producto se dejó madurar en la disolución durante distintos periodos de tiempo para comprobar la influencia de este parámetro en la fase final. Tras esto, el precipitado se recupera por centrifugación a 20000 rpm durante 45 min. El sólido se lava con agua mili-Q y se seca en la estufa a 50 °C durante 12 h. Para obtener el óxido de manganeso birnesita dopado con algún metal de transición o tierra rara, basta con sustituir la disolución de nitrato de manganeso por la mezcla de nitratos correspondientes en la proporción adecuada. Aplicando este procedimiento, se obtuvieron nanoplaquetas de birnesita dopadas con Ce, Fe y Ni. En el experimento en el que se dopó esta

estructura con Ti, al no existir el nitrato correspondiente se utilizó un precursor de titanio (IV) soluble en agua: el bis(amonio lactato) dihidróxido de titanio (IV).

En esta etapa de la síntesis se consigue aislar la fase birnesita de composición K_xMnO_2 . Para obtener nanohilos con estructura hollandita, se utilizó el método hidrotermal propuesto por Ching *et al* [56], al que se realizaron algunas modificaciones. En una preparación normal, se parte de 500 mg de la birnesita obtenida en el paso anterior. Este precursor sólido se suspende en 18.5 ml de una disolución de KCl 1 M (99.9 %, Sigma-Aldrich) y HCl 0.1 M (37 %, Panreac) en un reactor de teflón de 37 ml (índice de llenado del 50 %). Este reactor se introduce en una camisa de acero cerrada y se calienta a 155 °C durante 2 días (rampa de calentamiento de 5 °C · min⁻¹). Una vez concluido el tratamiento térmico, el sólido marrón oscuro que aparece en el fondo del reactor de teflón se recupera retirando el medio de reacción por decantación, se lava con 20 ml de agua mili-Q dos veces y se seca en estufa a 50 °C durante 12 h. Durante los ciclos de lavado-centrifugado para eliminar el exceso de KCl, se observan algunos hechos relevantes. Al añadir el agua al producto, se observa la aparición de una suspensión estable que se mantiene coloreada durante más de 3 días. Cuando esta suspensión se centrifuga a 21000 rpm durante 1 h para suspenderla de nuevo en agua fresca, la mayor parte del sólido se ha depositado en el fondo del tubo. Sin embargo, se forma una película de muestra en la superficie del sobrenadante, posiblemente estabilizada por la energía superficial del agua, que no se consigue hacer colapsar incluso doblando el tiempo de centrifugado. El aspecto de esta película a simple vista recuerda a un entramado de fibras marrones.

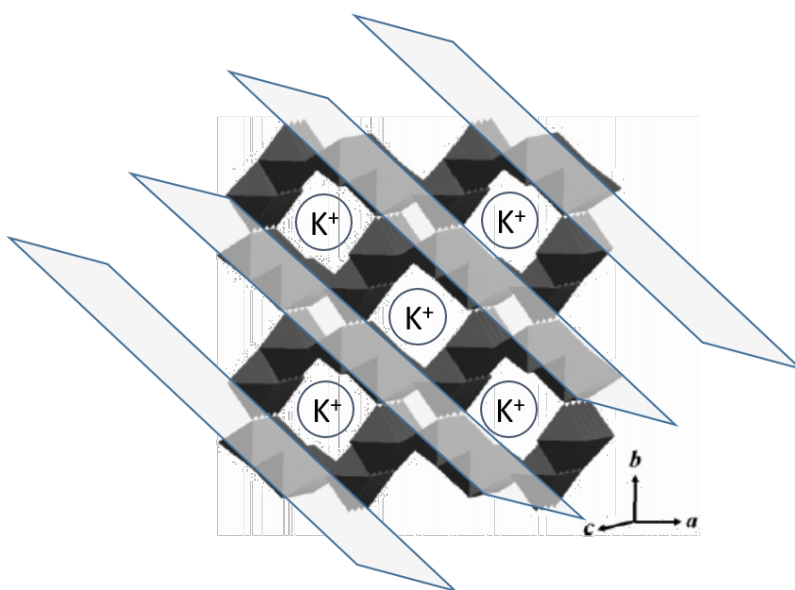


Figura 3.5 Esquema de la estructura tetragonal de la hollandita en el que se marcan con planos azules las láminas de la birnesita a partir de la cual se obtiene esta fase.

La disolución de cloruro potásico y ácido clorhídrico cumple dos funciones. Por una parte, el KCl se utiliza para saturar el espacio interlaminar de la birnesita con iones K^+ , de manera que no existan zonas deficitarias en este catión en el precursor sólido. Como se comentó anteriormente, estos iones potasio actúan de plantilla para que la estructura birnesita colapse a su alrededor formando los canales de la hollandita (figura 3.5). Para evitar intercrecimientos de otras estructuras túnel como la pirolusita, con canales 1x1 y estructura espinela, es necesario que la birnesita posea un espacio interlaminar lo más saturado posible en K^+ [59]. El HCl, a su vez, proporciona el medio ácido necesario para la obtención de la fase con estructura túnel 2x2 objetivo.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL

Las muestras sintetizadas se han caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica. Para facilitar la lectura de este trabajo, los instrumentos utilizados para la caracterización estructural y composicional, así como las condiciones de medida generales se describen en el Anexo I de esta tesis.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLICRISTAL

La obtención de nanohilos de óxido de manganeso con estructura hollandita pasa, según el método propuesto en este capítulo, por la obtención de una fase intermedia birnesita. Por tanto, para poder controlar los distintos aspectos que influyen en las características de este producto final, es necesario conocer los diferentes parámetros que condicionan la obtención de la birnesita. Como se indicó en la introducción de este capítulo, el objetivo es desarrollar un método sencillo, en una sola etapa, para obtener nanoplaquetas de óxido manganeso con estructura birnesita y potasio en su espacio interlaminar. Además, se busca poder incorporar una serie de dopantes en estas nanoplaquetas para que luego formen parte del esqueleto de la fase final hollandita.

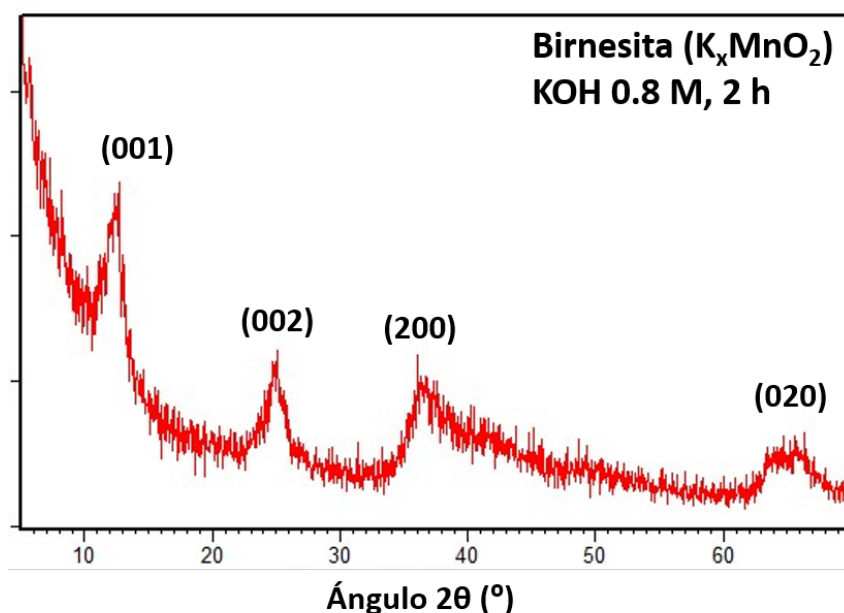


Figura 3.6 Diagrama de difracción de rayos X de policristal del producto de la síntesis estándar, utilizando una disolución de KOH 0.8 M y tiempo de maduración de 2 h.

Los productos de los distintos ensayos realizados para poner a punto el método de síntesis se estudiaron, en primera instancia, por DRX de policristal. El diagrama de DRX del producto obtenido siguiendo el procedimiento experimental explicado en el apartado anterior se muestra en la figura 3.6. Todos los máximos presentes se pueden atribuir a la fase $K_{0.23}MnO_2 \cdot 1.4H_2O$ (COD 9001272) de

simetría monoclinica y parámetros de celda: $a = 5.149(2) \text{ \AA}$, $b = 2.843(1) \text{ \AA}$, $c = 7.176(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100,76(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Como se comentó anteriormente, esta estructura puede considerarse como un polimorfo del dióxido de manganeso, concretamente el $\delta\text{-MnO}_2$. Los máximos característicos de esta fase y que permiten su identificación diferenciándola de otros polimorfos del MnO_2 aparecen a ángulos $2\theta = 12.3$ y 24.8° . Ambas reflexiones están claramente presentes en el difractograma y corresponden a las familias de planos (001) y (002), respectivamente. La primera de estas reflexiones características corresponde a la distancia basal entre láminas de octaedros MnO_6 . La gran anchura de los máximos sugiere un tamaño de partícula reducido. El valor para la concentración de la disolución de KOH utilizado como precipitante y como fuente de K^+ se determinó experimentalmente teniendo en cuenta los siguientes factores:

1. Esta especie debe proporcionar el medio básico necesario para obtener la fase deseada libre de impurezas según las condiciones obtenidas por el diagrama de Pourbaix del sistema (figura 3.4).
2. La concentración de K^+ en el medio de reacción debe ser suficientemente elevada como para conseguir que el espacio interlaminar de la fase tenga el mayor contenido posible en este catión. De esta manera, la migración de otros cationes a estas posiciones estará fuertemente desfavorecida. Además, la fase hollandita que se obtendrá utilizando este producto como precursor, dispondrá de los suficientes iones K^+ para que actúen de plantilla para la formación de los canales de la estructura.

Inicialmente se probó a utilizar una disolución de hidróxido potásico mucho más concentrada, en concreto 6 M. Sin embargo, en todos los ensayos se obtuvo como fase secundaria la hausmannita (Mn_3O_4). Al disminuir el pH del medio, se detectó una disminución de los máximos correspondientes a esta impureza hasta llegar a 0.8 M, donde únicamente se obtiene la fase birnesita. El contenido en potasio de la fase obtenida se determinó por microsonda, dando como resultado de la relación K/Mn al realizar 20 análisis por muestra en 3 muestras distintas, es 0.36 ± 0.01 . Este valor es superior al contenido en potasio de la ficha PDF utilizada para la identificación de la fase. Sin embargo, varios autores sostienen que la concentración de potasio de estas fases puede variar en un margen amplio sin variar los parámetros de celda [6, 21]. Otra posibilidad sería la presencia de parte del potasio adsorbido en la superficie externa de las partículas en vez de en el interior del espacio interlaminar. Sin embargo, este potasio debería ser fácilmente eliminable al lavar la fase con agua. La muestra correspondiente al

diagrama de DRX (figura 3.6) ha sido lavada en repetidas ocasiones para eliminar el exceso de KOH que se detecta en las muestras sin lavar sin que varíe el contenido en K determinado por microsonda.

En la búsqueda de las condiciones más suaves posibles para la obtención de nanopartículas de birnesita y viendo que la fase se obtiene a temperatura ambiente, no se probó a realizar la síntesis en otras condiciones de temperatura. El parámetro de síntesis que se optimizó a continuación fue el tiempo de reacción. Se realizaron ensayos dejando madurar el sólido que aparece tras la inyección del nitrato de manganeso (II) durante distintos periodos de tiempo: 2 h, 1 h 30 min y 10 min. Los diagramas de DRX de los productos obtenidos en estos experimentos se muestran en la figura 3.7.

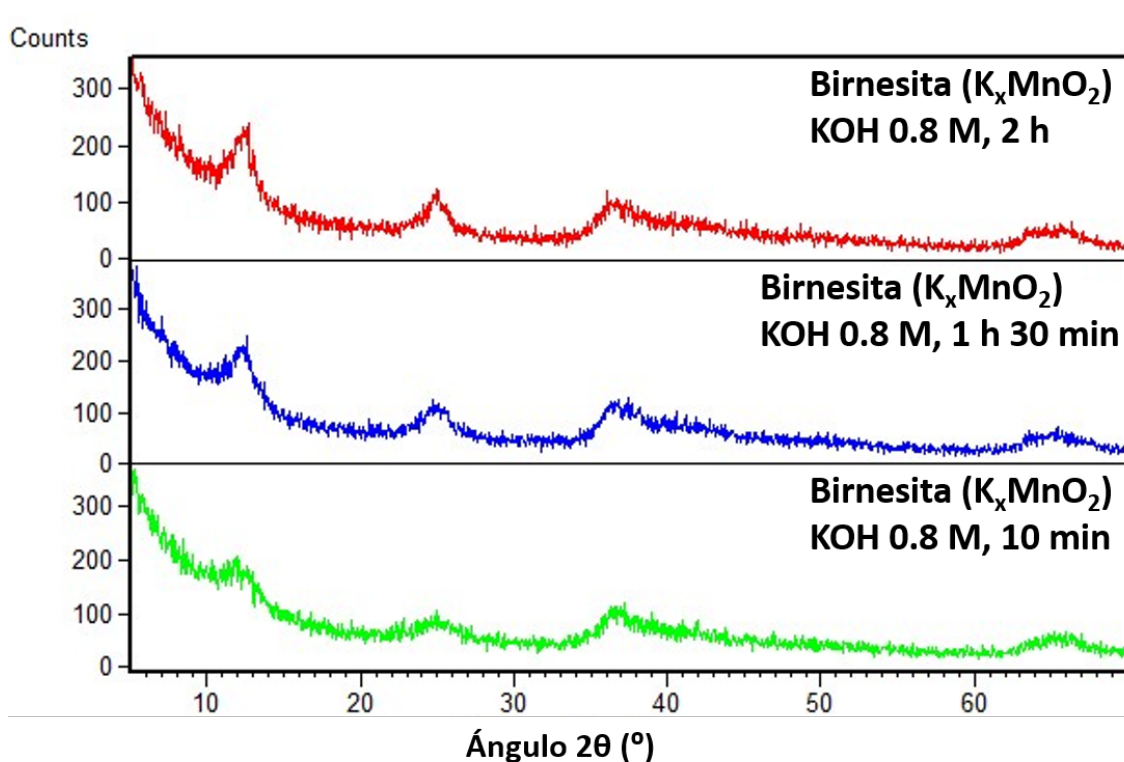


Figura 3.7 Difractogramas de los productos obtenidos utilizando las mismas condiciones con tiempos de maduración distintos: (rojo) 2 h, (azul) 1 h 30 min y (verde) 10 min.

El tiempo de maduración de la mezcla no parece influir en la naturaleza de la fase obtenida. En los tres casos, parece que sólo se obtiene la fase birnesita buscada libre de impurezas. La única diferencia apreciable es la disminución de la intensidad de los máximos de difracción (nótese la disminución del número de cuentas de los máximos de difracción al disminuir el tiempo de maduración). Esto puede sugerir una menor cristalinidad de las muestras obtenidas a menores tiempos de reacción, debido a una disminución del tamaño de partícula. Otra posible diferencia entre los productos obtenidos a distintos tiempos, puede ser la variación del contenido en potasio de la fase final birnesita. Sin embargo, los

datos obtenidos por microsonda de las distintas muestras no arrojan diferencias significativas en el contenido en potasio en muestras obtenidas dejando madurar el precipitado en el medio de reacción durante distintos periodos de tiempo (tabla 3.1).

Tabla 3.1 Relación molar K/Mn en función del tiempo de reacción en la síntesis de nanoplaquetas de estructura birnesita. 20 análisis por muestra

Composición Nominal: $K_xM_yMn_{1-y}O_2$	Tiempo de reacción	Relación: K/Mn
K_xMnO_2	2 h	0.36 ± 0.01
K_xMnO_2	1 h 30 min	0.37 ± 0.01
K_xMnO_2	10 min	0.36 ± 0.01

El contenido en agua de las muestras libres de dopantes se determinó por termogravimetría en atmósfera de O_2 . La representación de la variación de masa de la muestra frente a la temperatura se muestra en la figura 3.8. Aunque la masa no se estabiliza completamente a ninguna temperatura, se realizaron tres difractogramas de la muestra a distintas temperaturas: a 290, 720 y 1000 °C. En el primero de ellos no se observan cambios significativos en la estructura de la muestra, por lo que la pérdida de masa hasta esta temperatura se puede atribuir a la eliminación de agua de hidratación y cristalización. Poniendo de común todos los resultados anteriores, la fórmula empírica de la fase obtenida sería: $K_{0.36}MnO_2 \cdot 0.87 H_2O$. Los diagramas de DRX obtenidos a altas temperaturas muestran la descomposición de la fase birnesita en una mezcla de óxidos de manganeso que tiene lugar a partir de 400 °C, en buen acuerdo con los datos bibliográficos [60].

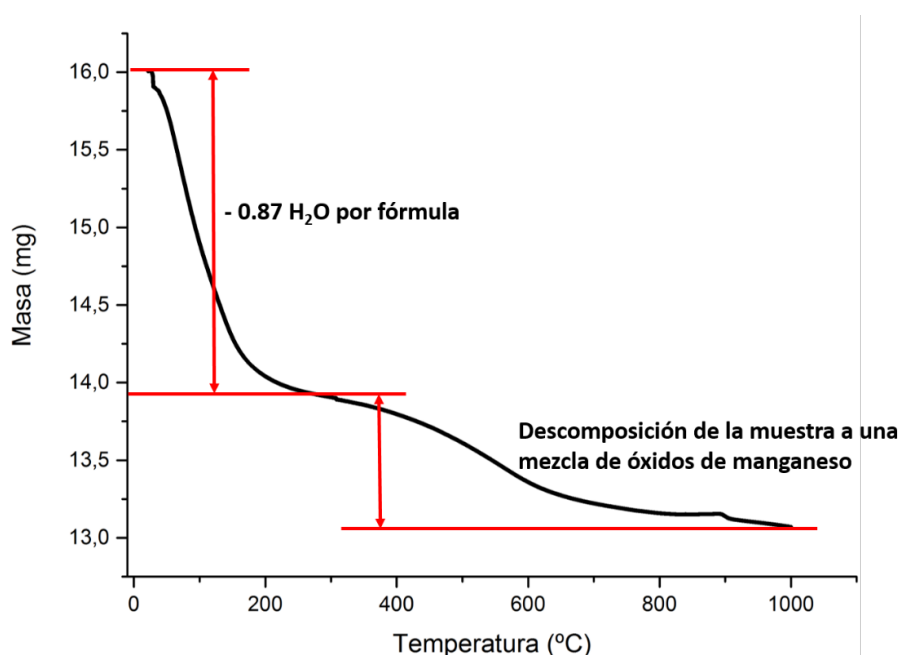


Figura 3.8 Termograma de las muestras de composición $K_{0.36}MnO_2 \cdot 0.87 H_2O$

Una vez encontradas las condiciones en las que se puede obtener KMnO_2 birnesita, se procedió a intentar incorporar dopantes en la estructura del óxido. El primer candidato que se consideró fue cerio. El óxido de este lantánido presenta una gran actividad catalítica en múltiples reacciones químicas [61, 62]. Además, su incorporación en la estructura hollandita mejora sensiblemente el comportamiento catalítico de estas fases incluso en concentraciones muy bajas [44, 45]. Para la incorporación de un 5 % de Ce en la estructura, se prepara una disolución 1 M de la mezcla de nitrato de manganeso (II) y nitrato de cerio (III) en la proporción adecuada. Se probaron de nuevo dos tiempos de reacción distintos, 1 h 30 min y 10 min, obteniéndose resultados similares en ambos casos (figura 3.9). Los máximos de difracción, de muy baja intensidad para cualquier tiempo de reacción, pueden seguir indexándose según la misma estructura que en el caso de las fases sin dopar. No se observa la aparición de ningún máximo extra, lo que sugiere que, o bien el dopante se ha incorporado en la estructura madre birnesita o se segrega en forma de un compuesto amorfo. La clara disminución en la intensidad de los máximos de difracción de la fase, pone de manifiesto una disminución acusada del tamaño de partícula o una la amorfización de la muestra.

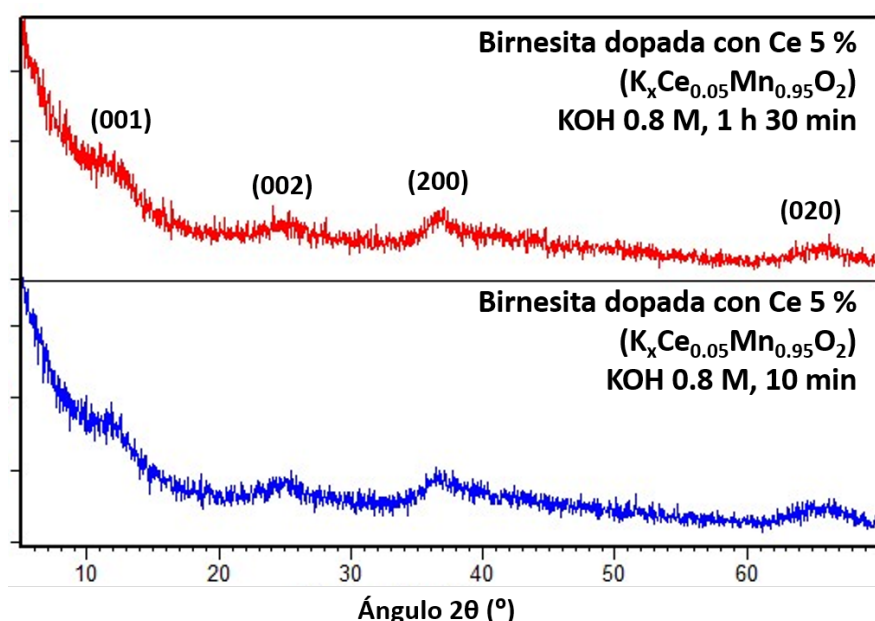


Figura 3.9 Difractogramas de rayos X de la síntesis de birnesitas dopadas con un 5 % de Ce para tiempos de reacción de (rojo) 1 h 30 min y (azul) 10 min.

No se detectan cambios estructurales respecto de las muestras sin dopar, pero la composición química de la muestra podría verse afectada, aparte de la sustitución parcial de Mn por Ce. Los resultados del análisis químico de estas muestras por microsonda se recogen en la tabla 3.2. La relación Ce/Mn está de acuerdo con la composición nominal de la muestra, lo que indica que todo el Ce añadido en la síntesis está presente en el producto final. La relación K/Mn

muestra mayor divergencia de composiciones en función del tiempo de reacción, aunque esta variación no es significativa. También existe mayor dispersión de los resultados de los análisis realizados sobre cada muestra, lo que se refleja en un mayor valor de incertidumbre en la medida, pasando de un error del 2.7 %, en las muestras sin dopar, a un 8.6 % en el caso de las muestras dopadas con Ce. Esto puede ser debido a una mayor heterogeneidad en la composición de la muestra, de manera que la incorporación de Ce en la estructura de las partículas promueva la aparición de zonas más o menos ricas en potasio. Otra posibilidad sería que parte del Ce incorporado se aloje en el espaciado interlaminar desplazando parcialmente al potasio en lugar de sustituir al Mn. Para intentar solucionar esta cuestión, se volverá sobre este punto en la sección de microscopía electrónica cuando se discutan los resultados del análisis químico a nivel local realizado por EDS.

Tabla 3.2 Relaciones atómicas K/Mn y Ce/Mn de las muestras dopadas con un 5 % de Ce en función del tiempo de reacción.

Composición Nominal: $K_xM_yMn_{1-y}O_2$	Tiempo de reacción	Relación: K/Mn	Relación: M/Mn
$K_xCe_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	1 h 30 min	0.32 ± 0.03	0.06 ± 0.01
$K_xCe_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	10 min	0.37 ± 0.03	0.06 ± 0.01

La obtención de nanopartículas de estructura birnesita dopadas con Fe o Ni se realizó de la misma manera que en el caso anterior. En ambos casos se utilizó el nitrato correspondiente, de Fe(III) nonahidratado y de Ni(III) trihidratado respectivamente, para formar la disolución 1 M de precursores metálicos que se inyecta en la mezcla de base y agente oxidante. En la muestras dopadas con 5 % de hierro se volvió a considerar la influencia del tiempo de reacción en el producto obtenido. Los difractogramas obtenidos para unas muestras que se dejaron madurar en el medio de reacción durante 1 h 30 min y 10 min aparecen en la figura 3.10. Una vez más, no se observa variación en la estructura del producto final cuando se añade Fe como dopante y todos los máximos de difracción se ajustan a la fase birnesita monoclinica. A su vez, no se observa variación en la estructura de la fase obtenida en función del tiempo de reacción. En este caso, no se observa un descenso en la intensidad de los máximos de difracción de la fase birnesita como se detectaba en el caso de la sustitución con Ce. Aquí, la anchura y la intensidad son comparables a las obtenidas en el caso de muestras sin dopar con tiempos de maduración del producto de 1 h 30 min.

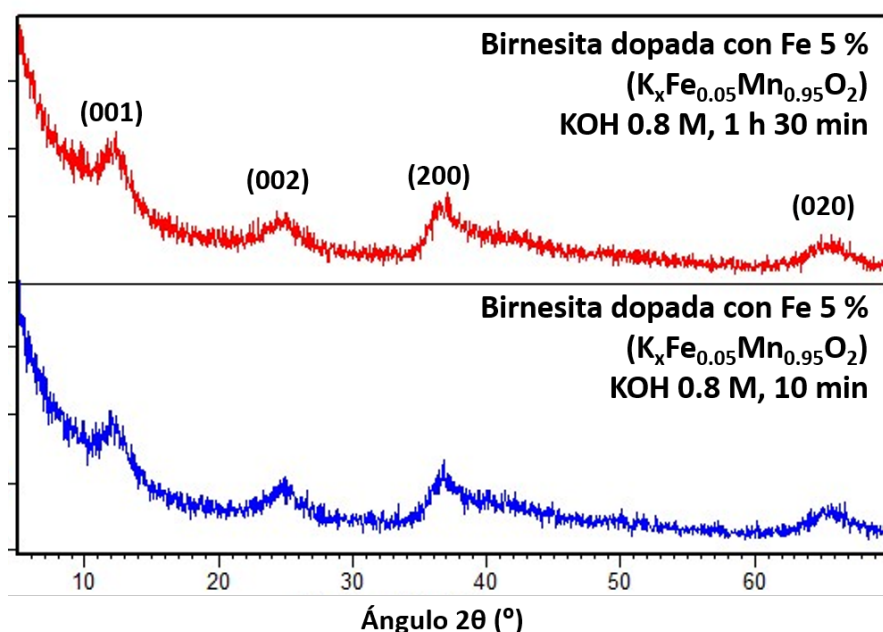


Figura 3.10 Difractogramas de rayos X de dos muestras birnesita dopadas con un 5 % de Fe y distintos tiempos de reacción, (rojo) 1 h 30 min y (azul) 10 min.

En el caso del dopado con Ni, y a la vista de los resultados anteriores, solamente se realizó la síntesis rápida con un tiempo de maduración de tan solo 10 min. El diagrama de DRX del producto obtenido se muestra en la figura 3.11. Como en todos los casos anteriores, no se observan variaciones en las posiciones de los máximos de difracción de la fase birnesita ni se detectan máximos adicionales que pudieran pertenecer a una fase secundaria. En este caso, tampoco se detectan cambios significativos en la anchura e intensidad de los máximos de difracción, por lo que no se espera un cambio apreciable del tamaño de partícula de la muestra.

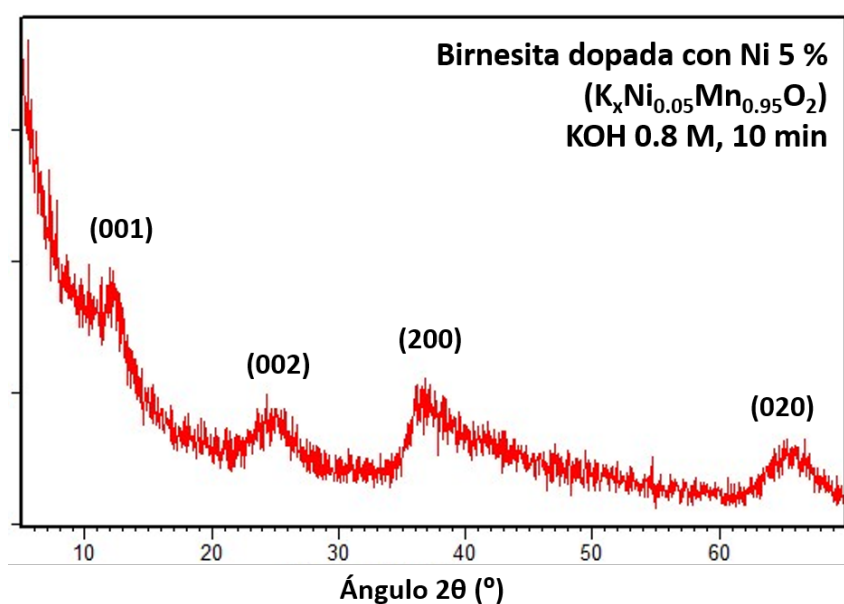


Figura 3.11 Diagrama de DRX de la muestra de estructura birnesita dopada con un 5 % de Ni y tiempo de reacción de 10 min.

Una vez más, descartados los cambios estructurales en la fase final, si el Fe o el Ni se incorporan a la estructura, solo pueden introducir cambios en la cantidad de potasio intercalado en el espaciado interlaminar. En la tabla 3.3 se recogen los resultados de los análisis en microsonda de las muestras dopadas con Fe o Ni. El contenido en estos dos metales de transición coincide con la composición nominal de cada una de las muestras. Sin embargo, en el contenido en K de la muestra dopada con Fe se observa un descenso en el contenido en potasio de la muestra, independientemente del tiempo de reacción. Se pasa de un contenido medio en potasio de 0.36 ± 0.01 por celda unidad, a un contenido medio de potasio de 0.32 ± 0.02 por celda unidad. Aunque el descenso no es muy acusado, la cantidad añadida de Fe en la síntesis tampoco es muy elevada. Por lo que parece que la incorporación de hierro en la fase, bien sea sustituyendo al manganeso o al potasio, parece disminuir la cantidad del metal alcalino que se intercala en la estructura. En cambio, incorporar 5 % de Ni en la estructura madre birnesita no parece modificar la cantidad de potasio que contiene la muestra.

Tabla 3.3 Relaciones atómicas K/Mn y M/Mn de las muestras dopadas con un 5 % de Fe o de Ni en función del tiempo de reacción.

Composición Nominal: $K_xM_yMn_{1-y}O_2$	Tiempo de reacción	Relación: K/Mn	Relación: M/Mn
$K_xFe_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	1 h 30 min	0.30 ± 0.03	0.04 ± 0.01
$K_xFe_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	10 min	0.32 ± 0.02	0.05 ± 0.01
$K_xNi_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	10 min	0.38 ± 0.02	0.05 ± 0.01

Por último, para concluir la caracterización estructural por difracción de rayos x de las birnesitas dopadas, se sintetizó una muestra sustituida con 5 % de Ti. En este caso, como se comentó anteriormente, no existe el nitrato de titanio, por lo que se utilizó otro precursor de titanio (IV): el bis(amonio lactato) dihidróxido de titanio (IV). Esta especie soluble en agua se añadió al nitrato de manganeso (II) para formar la disolución 1 M que se inyecta en el medio de reacción. Los difractogramas de los productos finales de esta síntesis en función del tiempo de reacción se muestran en la figura 3.12. Una vez más, la estructura del producto final vuelve a poder asignarse a la birnesita utilizada en las muestras sin dopar. La única diferencia puede ser que el máximo correspondiente a la distancia basal aparece más ruidoso. Esto puede ser causado por varios motivos, uno de ellos la presencia en el espaciado interlaminar de iones amonio presentes al ser el contraión del complejo de titanio (IV). La estructura birnesita muestra gran afinidad por intercalar este catión al tener un tamaño muy similar al K^+ [31]. En

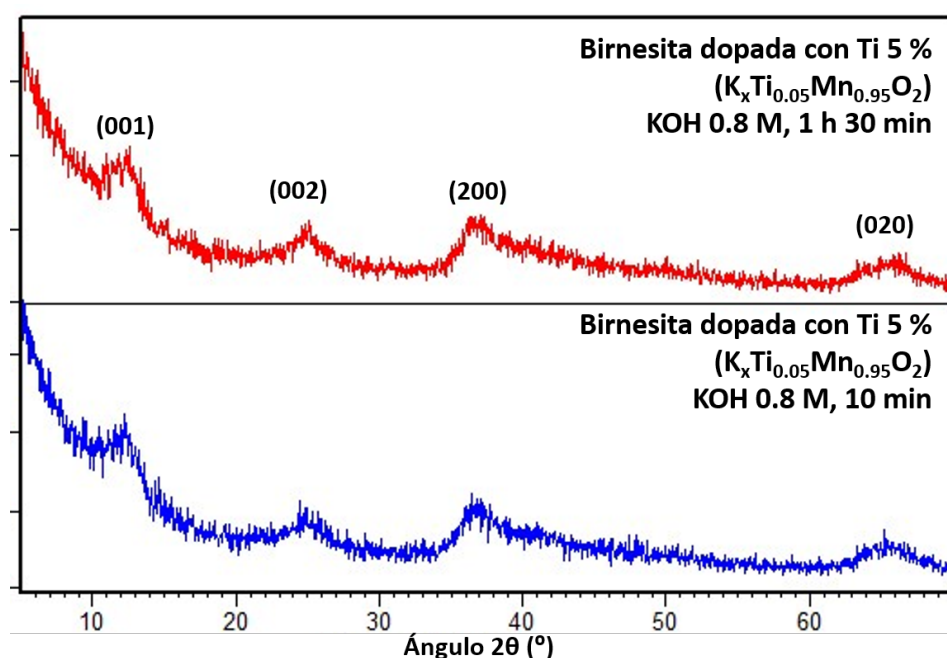


Figura 3.12 Diagramas de DRX de dos muestras birnesita dopadas con un 5 % de Ti y distintos tiempos de reacción, (rojo) 1 h 30 min y (azul) 10 min.

cuanto a la composición química de la muestra, los resultados del análisis por microsonda se recogen en la tabla 3.4. La muestra posee un contenido en Ti equivalente a la composición nominal, pero muestra mayor variación en el contenido en K. En estas muestras, las fases obtenidas en tiempos de reacción de 10 minutos parecen contener menor cantidad de K intercalado.

Tabla 3.4 Relaciones atómicas K/Mn y Ti/Mn de las muestras dopadas con un 5 % de Ti en función del tiempo de reacción.

Composición Nominal: $K_xM_yMn_{1-y}O_2$	Tiempo de reacción	Relación: K/Mn	Relación: M/Mn
$K_xTi_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	1 h 30 min	0.36 ± 0.01	0.06 ± 0.01
$K_xTi_{0.05}Mn_{0.95}O_2$	10 min	0.32 ± 0.02	0.06 ± 0.01

Una vez caracterizada la estructura y composición promedio de las fases birnesita, se procedió a la obtención del producto final hollandita. En primer lugar, se transformaron muestras birnesita libres de dopantes en nanohilos de estructura hollandita mediante el método hidrotermal descrito en la sección 2. Se partió de muestras de birnesita pura para no introducir variables adicionales y poder comprobar la robustez del método. En este caso, se pudo realizar el refinamiento Rietveld de los diagramas de DRX de policristal obtenidos en un difractómetro X'Pert PRO MPD Alfa1 (ver anexo 1). El resultado del refinamiento se muestra en la figura 3.13. La estructura de la fase obtenida se puede indexar completamente según el grupo espacial tetragonal $I4/m$ propuesto en la bibliografía [29], sin detectarse reflexiones adicionales que pudieran

corresponder al politipo monoclinico. Los datos de las posiciones cristalográficas de los distintos átomos de la estructura se recogen en la tabla 3.5.

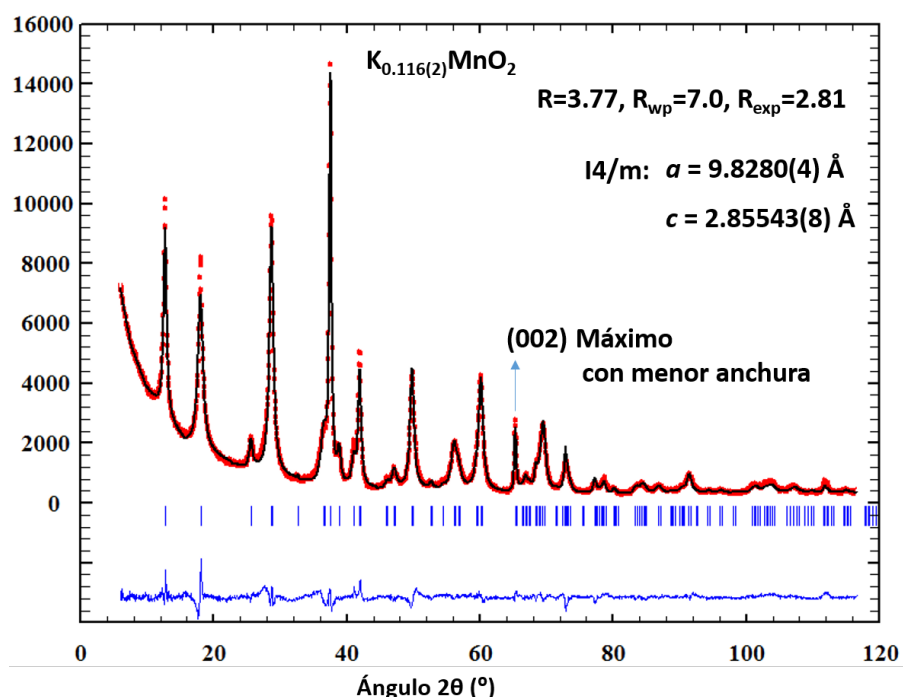


Figura 3.13 Resultado del refinamiento Rietveld de la fase hollandita obtenida a partir de un intermedio sólido birnesita libre de dopantes. La línea azul inferior representa la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas y las líneas verticales marcan las posiciones teóricas de los máximos de difracción.

Tabla 3.5 Posiciones atómicas obtenidas en el refinamiento de la estructura de la muestra obtenida por tratamiento hidrotermal de birnesitas libres de dopantes

Átomo	X	Y	Z	B (\AA^2)	Ocupación
Mn	0.3497(3)	0.1671(3)	0	2.74(4)	1
K	0.00000	0.00000	0.50000	5.2(5)	0.46(1)
O1	0.1598(1)	0.2015(6)	0.00000	2.0(1)	1
O2	0.5426(8)	0.1653(8)	0.00000	2.0(1)	1

El contenido en potasio de la fase, obtenido en el refinamiento, es 0.116(2) en buen acuerdo con el resultado del análisis composicional por microsonda, 0.12 ± 0.01 . El valor del parámetro de desplazamiento isotrópico del potasio es significativamente mayor que el del manganeso o el del oxígeno. Este comportamiento puede atribuirse a que los cationes potasio ocupan posiciones dentro de la cavidad prismática generada en el interior de los túneles de la estructura. Esto provoca que las interacciones con los aniones oxígeno vecinos sean mucho más débiles que en el caso de los átomos de manganeso. Esto unido a que el contenido en potasio es menor al máximo teórico que puede aceptar la

estructura, provoca el desorden posicional de los átomos de esta especie que refleja el parámetro de desplazamiento isotrópico.

Adicionalmente, el refinamiento aporta datos sobre la morfología de las muestras, donde se puede observar un menor ensanchamiento del máximo correspondiente a la reflexión (002) que aparece a $2\theta = 65.3^\circ$. A diferencia del resto de reflexiones ($hk0$), esta reflexión, correspondiente a planos cristalográficos paralelos al eje c de la estructura, muestra menor anchura, sugiriendo una morfología anisotrópica de los cristales de la fase. En el refinamiento se utilizó un modelo anisotrópico de ensanchamiento de las reflexiones por armónicos esféricos, obteniéndose distintos tamaños de partícula para direcciones paralelas a la [001] o para direcciones cristalográficas perpendiculares a esta. El tamaño medio del dominio cristalino coherente a la difracción de rayos X, paralelo o perpendicular a la dirección [001] de la estructura es 30 y 6 nm, respectivamente (ver figura 3.14). Por tanto, según los datos obtenidos por difracción de rayos x, las partículas que forman la muestra poseen forma de nanohilos con su longitud más extensa paralela al eje c de la estructura. Estos mismos datos sugieren que la superficie externa de los nanohilos no es cilíndrica. Las diferencias entre las dimensiones de partícula calculadas en el plano ab de la estructura sugieren una forma cuasi cuadrada de 6 nm de lado. Además, estas longitudes fluctúan a lo largo del eje largo de la partícula sugiriendo un estrechamiento del nanohilo en el centro de la partícula. Toda esta información obtenida a partir del refinamiento está en buen acuerdo con datos previamente publicados sobre fases similares obtenidas con tamaño de partícula mayor al obtenido en este estudio [63].

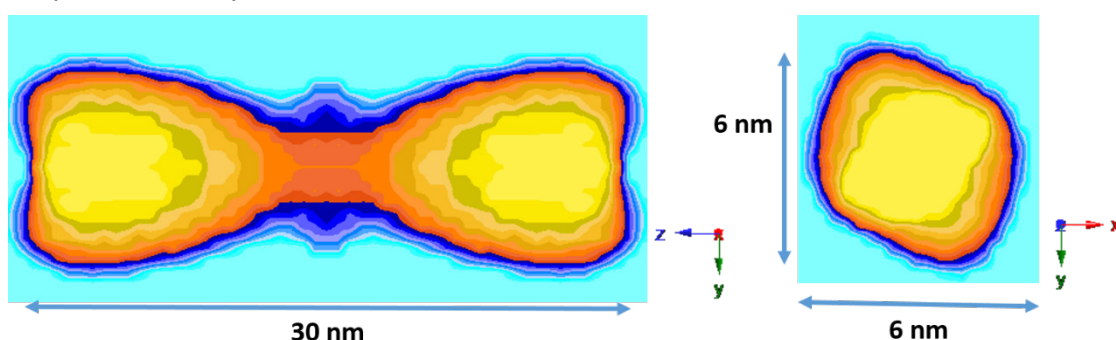


Figura 3.14 Forma y longitud de los nanohilo hollandita obtenidos a partir de una muestra birnesita libre de dopantes (izquierda) a lo largo de la dirección [001] y (derecha) en el plano ab de la estructura.

El resultado discutido en las líneas anteriores es el producto de la mayoría de las transformaciones hidrotermales de birnesita a hollandita llevadas a cabo. Sin embargo, en ciertas ocasiones, siguiendo un procedimiento exactamente igual al que conduce a muestras puras de nanohilos de hollandita tetragonal, se obtienen

muestras que presentan en sus difractogramas una fase secundaria pirolusita (figura 3.15). La pirolusita es otro polimorfo del óxido de manganeso de simetría tetragonal y grupo espacial $P4_2/mnm$. Su estructura es similar a la hollandita con la salvedad de que las paredes de los canales estructurales están formados por un octaedro MnO_6 (1x1) en lugar de los dímeros que forman los túneles en la hollandita (2x2). Desconocemos el motivo por el cual aparece esta impureza y, hasta que no hallemos una solución, no se ha procedido a la transformación del resto de intermedios birnesita dopados en nanohilos hollandita. Según se ha encontrado en la bibliografía, la utilización de otros ácidos como el H_2SO_4 para establecer el medio ácido en el proceso hidrotermal, parece hacer el proceso más robusto [64]. Al parecer el anión sulfato también actúa de plantilla de la misma manera que lo hace el K^+ , induciendo que la fase resultante de la síntesis hidrotermal sea exclusivamente la hollandita. Actualmente, se está trabajando en la puesta a punto de esta variante de la síntesis, pero todavía no se dispone de resultados concluyentes que puedan incluirse en esta tesis. A la vista de los resultados anteriores, podemos afirmar que se ha conseguido transformar los intermedios birnesita en nanohilos con estructura hollandita. Pero antes de proseguir el trabajo con las fases birnesita en las que se han incorporado distintos dopantes, se necesita un método de transformación más robusto que no introduzca más variables que impidan relacionar la localización de los dopantes y las propiedades del material.

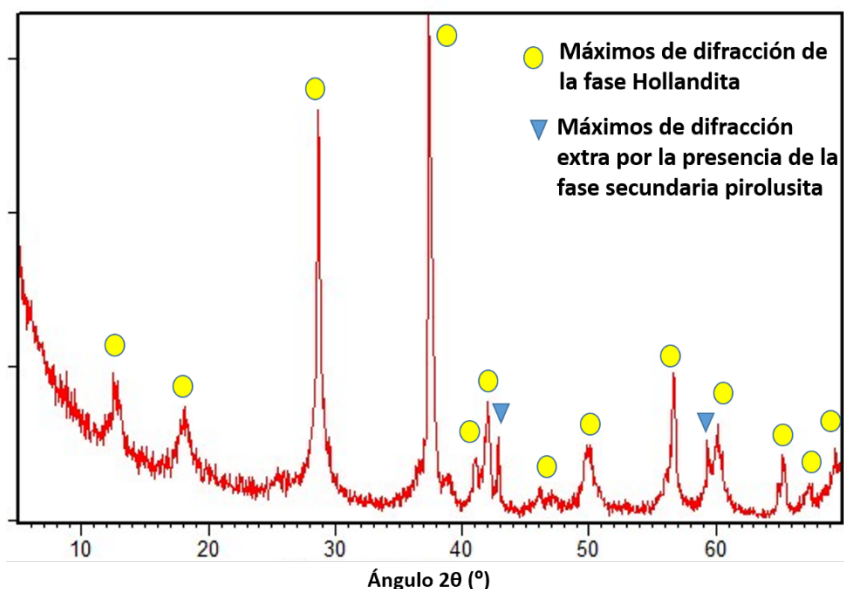


Figura 2.15 Difractograma de rayos x de una muestra obtenida por tratamiento hidrotermal de una fase birnesita libre de dopantes en la que se observan los máximo adicionales debidos a la presencia de una fase secundaria pirolusita ($P4_2/mnm$).

3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA

En la caracterización de las distintas fases obtenidas durante el proceso de síntesis, se siguió el mismo orden que en el caso de la caracterización por rayos x. Primeramente se analizaron las muestras birnesita que actúan como intermedios sólidos del proceso global. A continuación, se analizó el producto de la transformación de una muestra birnesita pura en nanohilos de estructura hollandita, mediante un proceso hidrotermal.

El producto de la reacción de coprecipitación, que da lugar a la obtención de nanopartículas de estructura birnesita libre de dopantes, se analizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La figura 3.16a es una imagen de bajos aumentos característica del material, en la que se intuye la presencia de agregados con tamaño de partícula muy reducido y difícil de evaluar debido a la gran aglomeración que presentan. Pese a esto, en los bordes del agregado, en la imagen adquirida a mayores aumentos (figura 3.16b), se pueden distinguir, de forma similar a las fases de cobalto descritas en el capítulo II, dos características microestructurales diferentes, marcadas como A y B. En la imagen HREM de la figura 3.16c se observa que la zona A está constituida por nanoestructuras laminares muy pequeñas, de dos o tres láminas, con espaciado interlaminar de 0.7 nm, de acuerdo con el parámetro *c*. Dicha periodicidad, junto con la FFT correspondiente, sugiere que estas nanoestructuras están orientadas a lo largo del eje de zona [100], tal y como se representa esquemáticamente en el inset de la estructura birnesita (C2/m). En cuanto a la zona B, en la imagen HREM de la figura 3.16d se observa que está constituida por aglomeración de pequeñas partículas parcialmente amorfizadas, como se observa en la zona marcada en verde y su FFT correspondiente. Sin embargo, localmente, en pequeñas zonas de no más de 5 nm (marcada en amarillo), se observa una distribución hexagonal de contrastes con periodicidades de 0.25 nm × 0.25 nm que, de acuerdo con la correspondiente FFT (marcada en amarillo), podría asignarse a la celda birnesita a lo largo del eje de zona [001] (ver representación esquemática de la estructura a lo largo de dicha proyección), de acuerdo con la información suministrada por DRX. El pequeño tamaño de partícula, así como la presencia de zonas parcialmente amorfizadas es coherente con la anchura de los máximos de DRX.

El análisis composicional por EDS, realizado en 10 regiones similares a la descrita aquí, está de acuerdo con los datos obtenidos en el análisis composicional realizado por microsonda.

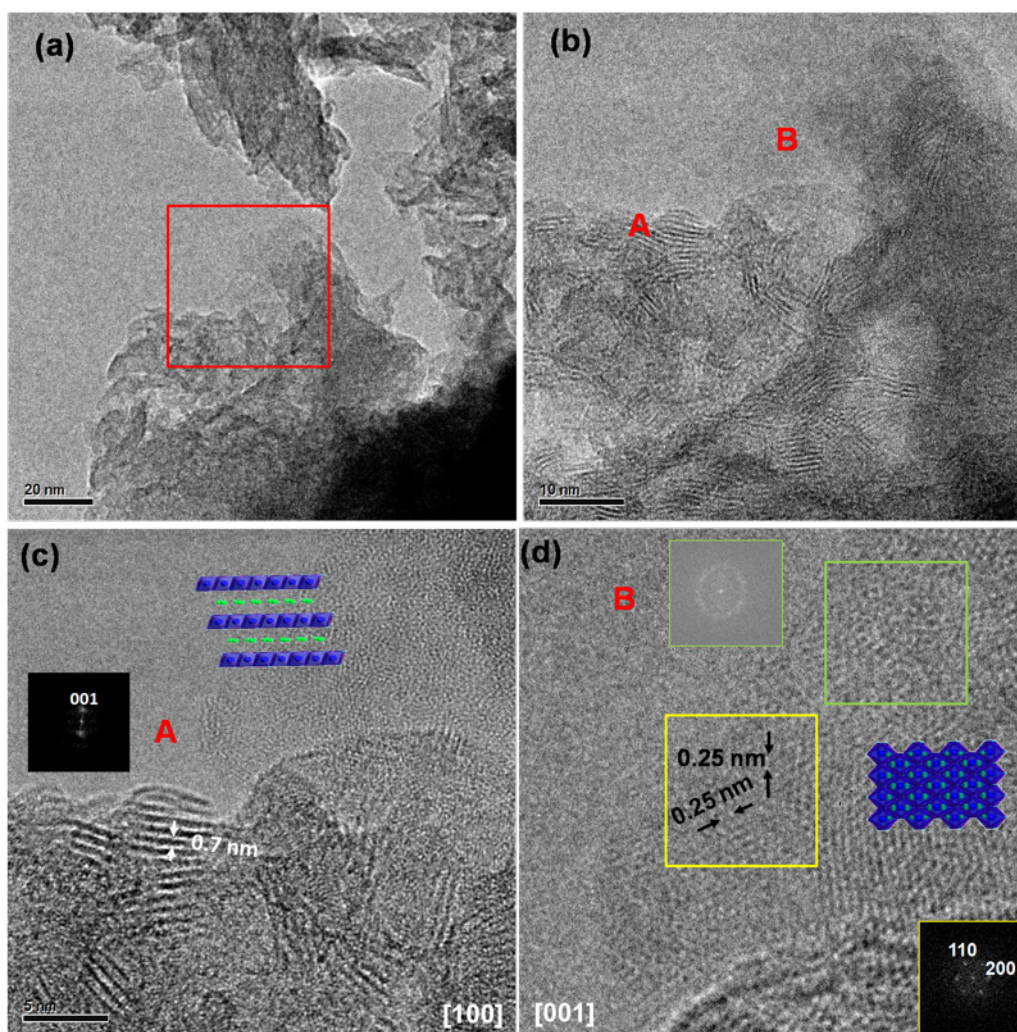


Figura 3.16 (a) Imagen de bajos aumentos correspondiente a la fase birnesita; (b) detalle ampliado correspondiente al recuadro marcado en a. Se observan dos zonas diferentes A y B; (c) imagen HRTEM de la zona A, su FFT correspondiente y modelo esquemático de la estructura a lo largo del eje de zona [100]; (d) imagen HRTEM de la zona B, su FFT correspondiente y modelo esquemático de la estructura a lo largo del eje de zona [001]

La mayor parte de la muestra presenta el aspecto observado en la figura 3.16, sin embargo, existe un pequeño porcentaje de partículas de mayor tamaño orientadas a lo largo del eje de zona [100] (figura 3.17). Estas partículas siguen estando constituidas por un pequeño número de láminas, pero aumenta su longitud con respecto a las nanoestructuras laminares observadas en la figura 3.16c. El análisis por EDS de estas zonas es de nuevo coherente con la composición nominal.

A continuación, se realizó una caracterización preliminar de las muestras birnesita dopadas (Ce, Fe, Ni Ti) mediante TEM de bajos aumentos, y EDS. Dicho estudio, puso de manifiesto la presencia de dopante en todas ellas, así como la existencia de homogeneidad, tanto a nivel morfológico como de concentración de dopante. Ahora bien, se detectaron diferencias con respecto a las muestras

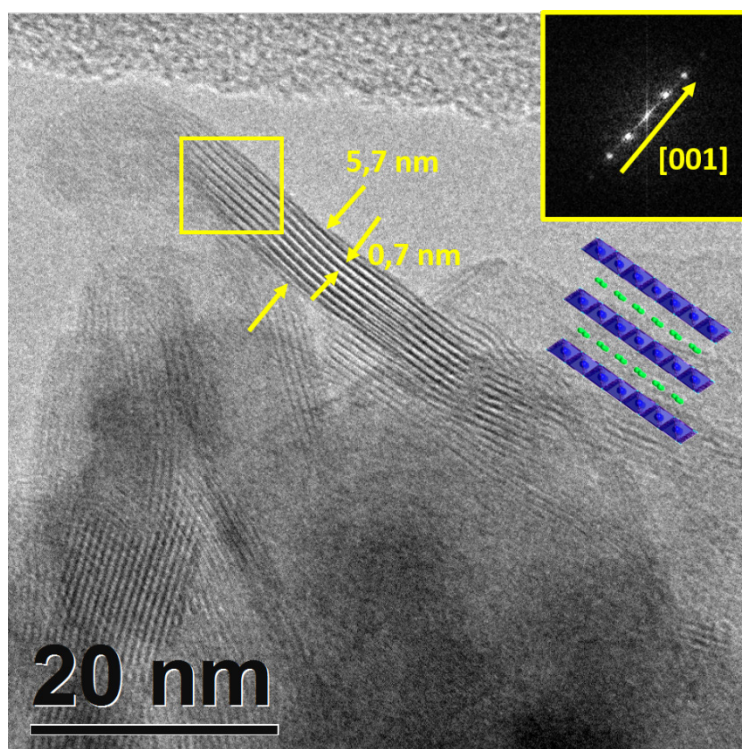


Figura 3.17 Nanoplaquetas presentes en las muestras de óxido de manganeso birnesita obtenidas por coprecipitación. Además de los nanocopos que se muestran en la figura 3.15, la muestra también presenta estas nanoplaquetas con una mayor extensión en el plano ab de la estructura.

sin dopar y también entre ellas, es decir al variar el dopante, especialmente en el caso del Ti.

En el caso de la muestra dopada con 5% de Ce se observan aglomerados de partículas superpuestas de pequeño tamaño (marcadas en la figura 3.18), entre 5 y 10 nm). Previsiblemente, estos aglomerados, debido a su pequeño tamaño, corresponderían a partículas parcialmente amorfizadas y/o orientadas a lo largo del eje de zona [100], como en el caso de la muestra sin dopar. El análisis por EDS

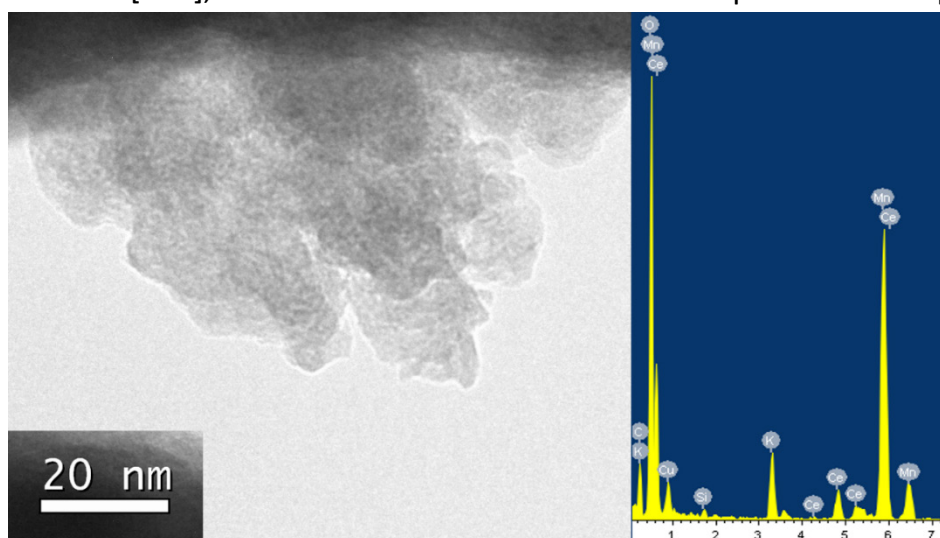


Figura 3.18 Imagen TEM a bajos aumentos de una muestra birnesita dopada con un 5 % de Ce. A la derecha se muestra un espectro EDS representativo de esta muestra

muestra una relación molar Ce:Mn del 4.8 %, comparable a la composición nominal. Cabe destacar que, a diferencia de las birnesitas sin dopar, en esta muestra no se han detectado partículas alargadas grandes, es decir, orientadas a lo largo del eje de zona [100]. Por este motivo, los datos disponibles hasta la fecha parecen indicar que la incorporación de Ce conduce a la disminución del tamaño de partícula de la birnesita. Efectivamente, el pequeño tamaño de partícula observado por TEM concuerda con la elevada anchura de los máximos de difracción obtenidos en DRX.

En el caso de las muestras dopadas con Fe, el resultado del estudio TEM a bajos aumentos es muy parecido al anterior en cuanto a que, mayoritariamente, se observan aglomerados de pequeño tamaño (figura 3.19). Sin embargo, también se han detectado partículas alargadas de tamaño medio con longitud promedio en torno a 20 nm. La dimensión perpendicular de las mismas, es decir, la anchura de la partícula, sigue siendo muy pequeña, menor de 5 nm (ver partícula marcada en la imagen), lo que sugiere la presencia de sólo unas pocas láminas. De este modo, también parece que la introducción de Fe favorece la disminución del tamaño de partícula. En cuanto a la composición, el análisis EDS indica una relación Fe:Mn del 4.2 % cercana a la nominal. Este resultado no es concluyente debido al solapamiento de las líneas características del Fe con las del Mn, sin embargo el análisis por microsonda discutido en la sección anterior está de acuerdo con este valor.

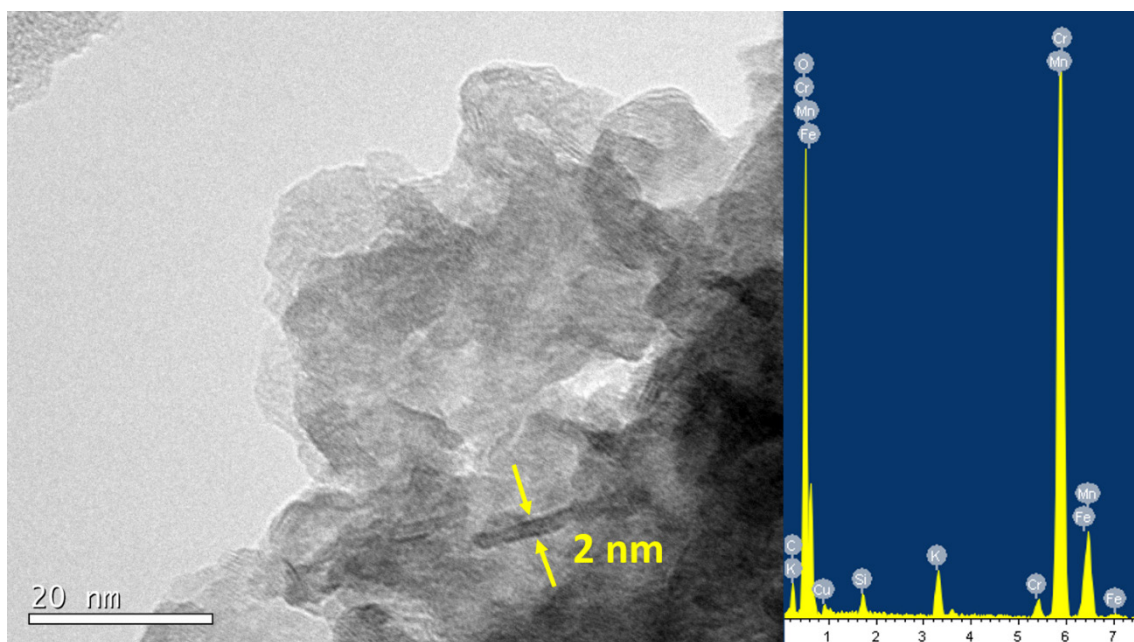


Figura 3.19 Imagen TEM de una muestra dopada con un 5 % de Fe. A la derecha se muestra un espectro EDS representativo de esta muestra

Las muestras dopadas con un 5 % de Ni vuelven a mostrar la presencia únicamente de nanocopos de pequeño tamaño, en promedio de 5 nm y siempre por debajo de 10 nm, si bien el grado de aglomeración hace difícil evaluar de forma precisa su tamaño (figura 3.20). El análisis por EDS muestra buen acuerdo con la composición nominal y con los datos obtenidos por microsonda. Según este análisis, la relación Ni:Mn es 5.1 %. Todo ello, está de nuevo en la línea de que la introducción de dopante parece favorecer la disminución del tamaño de partícula.

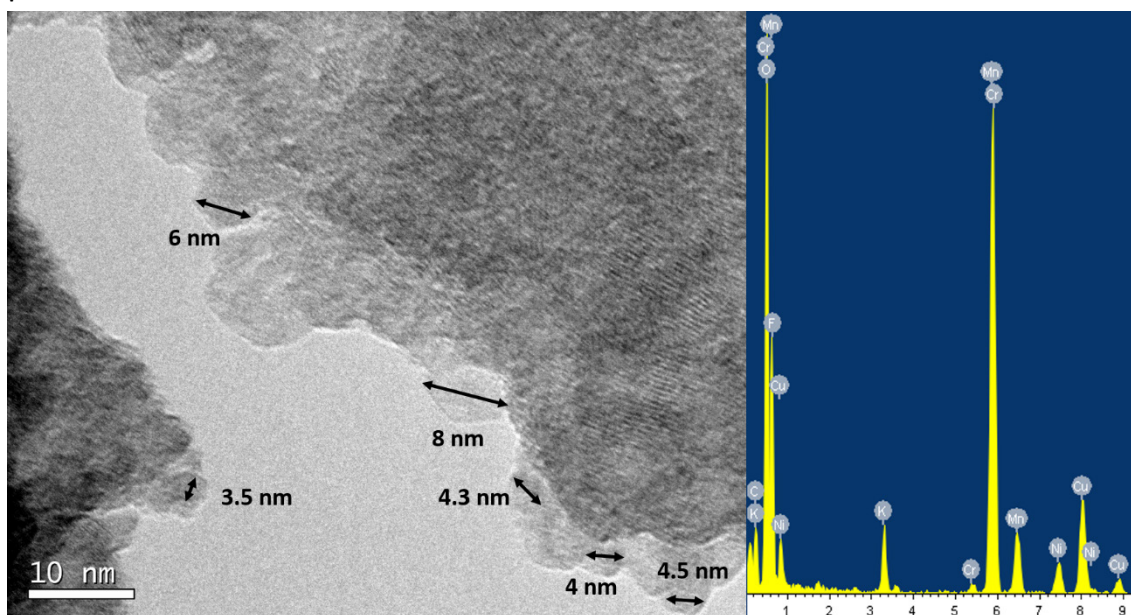


Figura 3.20 Imagen TEM de una muestra birnesita dopada con un 5 % de Ni. A la derecha se muestra un espectro EDS representativo.

Las diferencias más significativas las encontramos en la muestra dopada con un 5 % de Ti. Como se observa en la figura 3.21, las partículas de mayores dimensiones en el plano *ab* de la estructura son más abundantes que en los casos anteriores y forman agregados con forma de esponja. En estas partículas orientadas a lo largo de la dirección [100] se observa el espaciado correspondiente al parámetro *c* de la estructura birnesita, 0.7 nm. El análisis por EDS vuelve a estar de acuerdo con la composición nominal de la muestra.

De acuerdo con estos datos, se puede concluir que se han estabilizado birnesitas dopadas con Ce, Ni, Fe y Ti. Además, la incorporación de Ce y Ni parece desestabilizar el crecimiento de partícula. En el caso del Fe, el crecimiento se inhibe sólo parcialmente, ya que sigue habiendo partículas alargadas, si bien constituidas, atendiendo a sus dimensiones laterales, por un número reducido de láminas. A diferencia de estos casos, la incorporación de Ti no disminuye el tamaño de partícula. De cualquier modo, de momento solo se ha realizado esta caracterización preliminar siendo necesario el estudio HRTEM correspondiente,

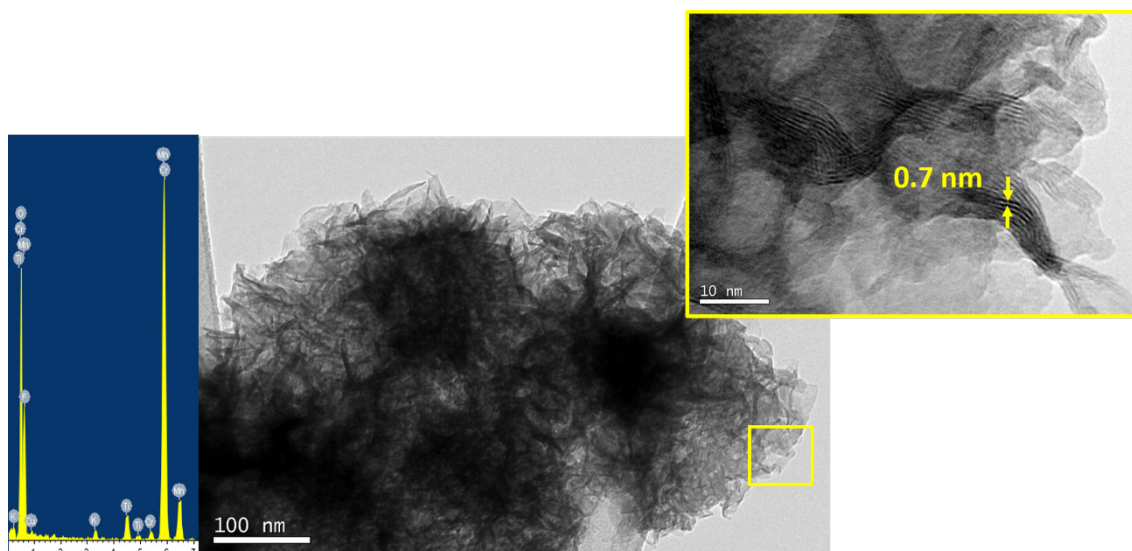


Figura 3.21 Imagen TEM de una muestra de birnesita dopada con un 5 % de Ti. A la izquierda se muestra un espectro EDS representativo. En el inset se muestra una imagen adquirida a mayores aumentos

así como la detección a nivel local del dopante partir del estudio combinado STEM-EELS.

El análisis por TEM del producto final de la ruta sintética, es decir, el resultado de la transformación hidrotermal del intermedio birnesita en una fase hollandita se muestra en la figura 3.22. Las imágenes a bajos aumentos (figura 3.22a), muestran nanohilos de distintas longitudes, entre 100 nm y 1 μ m, y anchura promedio de 15 nm que parecen superponerse. En el detalle de esta imagen (figura 3.22b), se observa esta asociación lateral de dos nanohilos, con diámetros aproximados de 14 y 9.4 nm, respectivamente. La imagen de alta resolución (figura 3.3c) permite ver que los contrastes periódicos de ambos nanohilos parecen superponerse perfectamente, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento orientado de estas asociaciones de partículas. Este mecanismo ya ha sido descrito en la bibliografía y parece favorecerse en ciertos márgenes de pH, como en el que se realiza la síntesis hidrotermal [49]. Las periodicidades medidas en la imagen, 0.7 y 0.26 nm, junto con la FFT correspondiente, están de acuerdo con la celda unidad tetragonal de la hollandita, obtenida a partir del refinamiento Rietveld, a lo largo del eje de zona [011].

Durante la adquisición de las imágenes, se puso de manifiesto el deterioro de la muestra bajo el haz de electrones. De este modo, con objeto de acceder a una caracterización microestructural más completa, con mayor resolución, así como minimizar el daño debido al haz de electrones se realizó un estudio HRTEM en un microscopio JEOL GRAND ARM, equipado con corrector de aberración en imagen y utilizando un voltaje de aceleración de 60 kV (ver anexo).

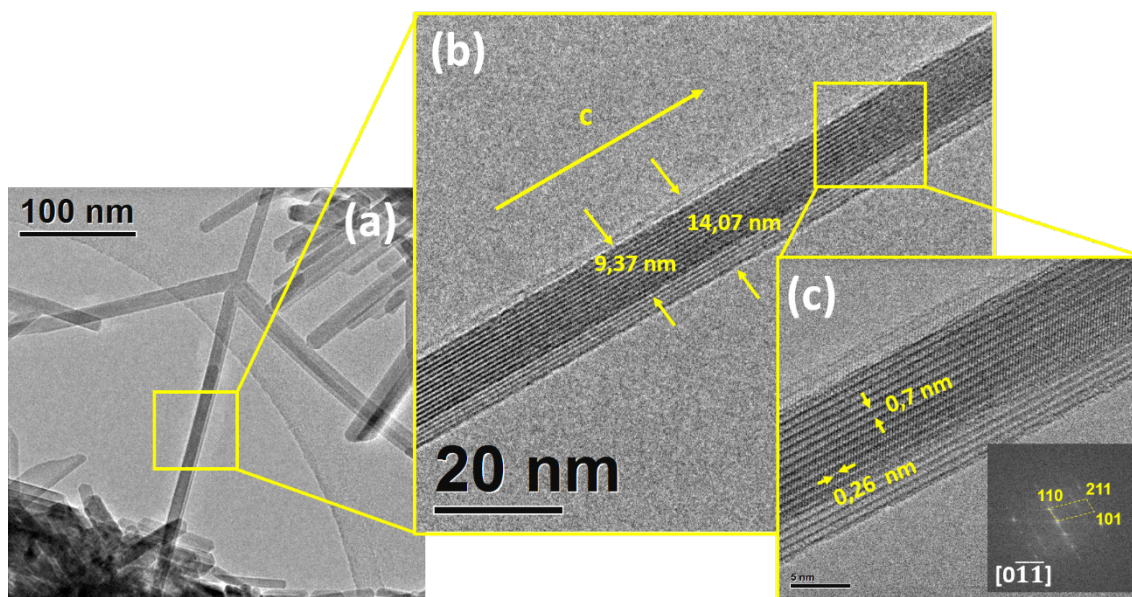


Figura 3.22 Imágenes de TEM convencional de una muestra de óxido de manganeso hollandita ($K_{0.12}MnO_2$) (a) a bajos aumentos, (B) imagen de un dímero de nanohilos unidos por sus paredes laterales y (c) detalle de la imagen anterior y su transformada de Fourier donde se puede identificar la estructura hollandita $I4/m$ a lo largo de la dirección $[0\bar{1}\bar{1}]$.

En las figuras 3.23-3.25 se muestran imágenes características de la fase hollandita a lo largo de los ejes de zona $[111]$, $[01\bar{1}]$ y $[31\bar{1}]$. En todos los casos, las periodicidades medidas y la FFT correspondiente están de acuerdo con la celda unidad del refinamiento Rietveld. Al lado de cada imagen de alta resolución se

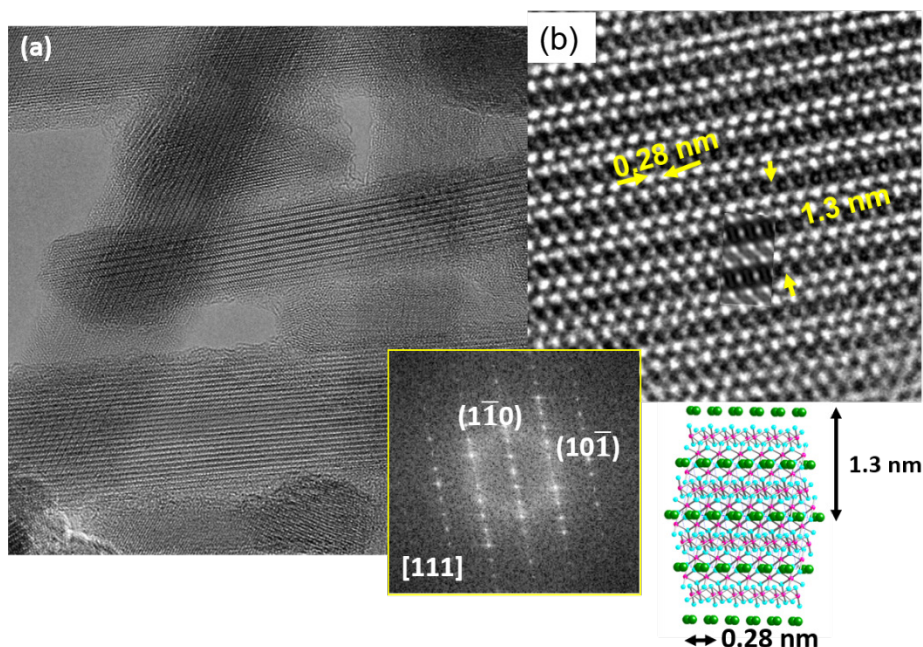


Figura 3.23 (a) Imagen de HRTEM de fase hollandita ($K_{0.12}MnO_2$) (a) imagen a bajos aumentos de una agrupación de nanohilos, (b) Imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[111]$ y su FFT. El recuadro superior muestra una representación esquemática de la hollandita a lo largo de la dirección $[111]$. Se marcan las distancias cristalográficas representativas identificadas en la imagen HRTEM (esferas verdes: K, esferas rosas: Mn y esferas azules: O). $\Delta t = 8$ nm y $\Delta f = -20$ nm.

sitúa una representación esquemática de la estructura a lo largo de los tres ejes de zona. Además se ha realizado un cálculo de imagen teniendo en cuenta la celda unidad obtenida mediante el refinamiento Rietveld. Puede observarse un buen acuerdo entre las imágenes experimentales y calculadas para los valores de espesor se especificados en el pie de cada figura.

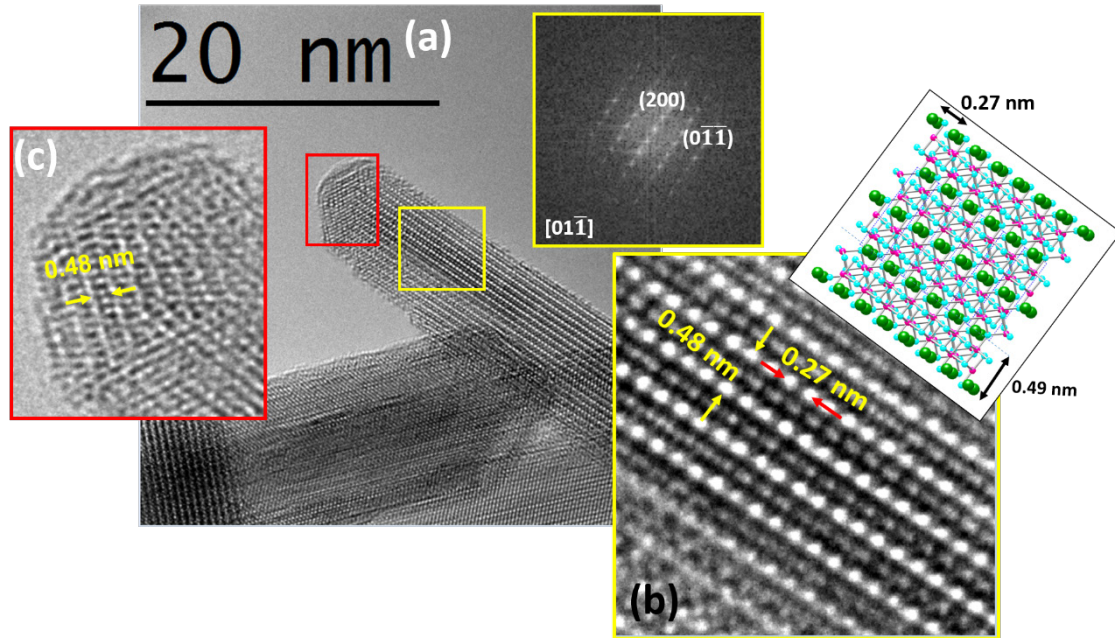


Figura 3.24 Imagen de HRTEM de un nanohilo hollandita ($K_{0.12}MnO_2$). El cuerpo principal del nanohilo y la terminación del mismo están orientados según el mismo eje de zona ($[01\bar{1}]$) y la FFT de la imagen. En el recuadro en (b) se muestra una simulación de la estructura hollandita donde se identifican los espaciados observados en la imagen (esferas verdes: K, esferas rosas: Mn y esferas azules: O).

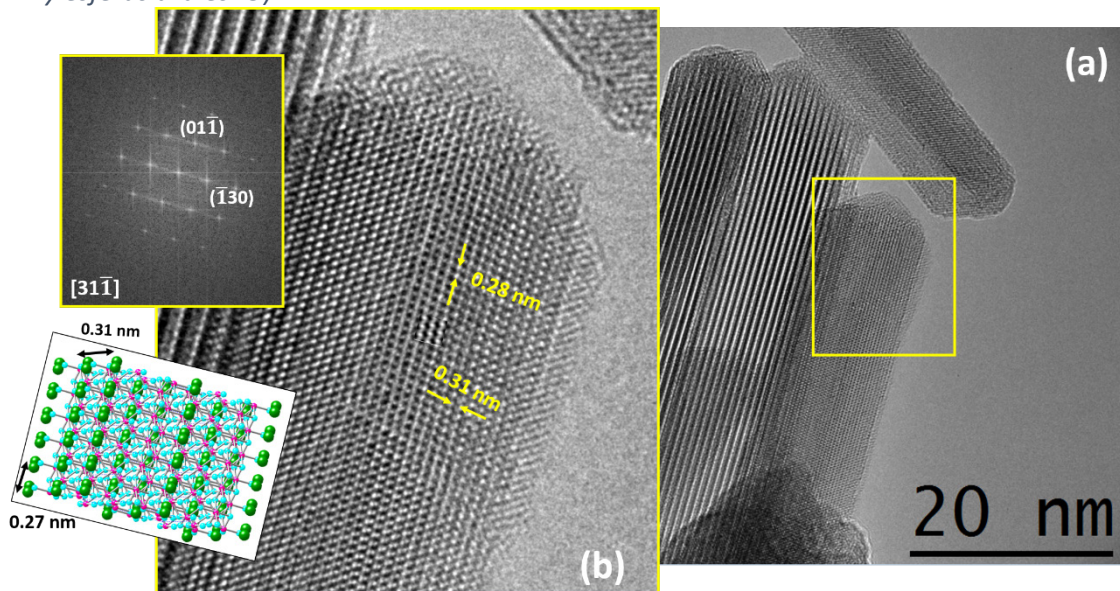


Figura 3.26 Imagen TEM convencional de un de las láminas de corte de una muestra óxido de manganeso hollandita ($K_{0.12}MnO_2$) embutida en resina. Pese a la baja calidad de la imagen, provocada por la presencia de la resina, se puede observar un nanohilo orientado a lo largo de la dirección $[001]$ de la estructura hollandita tetragonal. $\Delta t = 5$ nm y $\Delta f = -20$ nm.

En las figura 3.24 y 3.25 también se puede observar la terminación de uno de los nanohilos. La mayoría de las partículas terminan en forma de semiesfera. En la imagen de la figura 3.24c, se puede ver que la estructura de la terminación es similar a la del resto del nanohilo, uniéndose mediante un plano de macla.

Debido a la diferencia entre la longitud del nanohilo y su diámetro, todas las partículas observadas están orientadas con el eje c perpendicular al eje óptico. Para intentar observar la estructura a lo largo de la dirección $[001]$, se embutió una muestra en una resina de baja viscosidad (SPI Chem™ LowViscosity “Spurr” [65]) para, posteriormente realizar cortes transversales en un ultramicrotomo. Las láminas producto de estos cortes, de unos 60 nm de espesor, se estudiaron por TEM. En la figura 3.26 se muestra la imagen de un nanohilo orientado a lo largo de la dirección $[001]$, es decir con el eje largo paralelo al eje óptico. Efectivamente, las periodicidades experimentales de 0.7×0.7 nm, pueden asignarse a la fase tetragonal hollandita de grupo espacial $I4/m$, de acuerdo con la información obtenida en el refinamiento Rietveld. Es interesante destacar que la baja calidad de la imagen se debe al elevado espesor del corte, al efecto de la resina en la que están embutidos los nanohilos y a las irregularidades de la superficie producidas durante el proceso de corte.

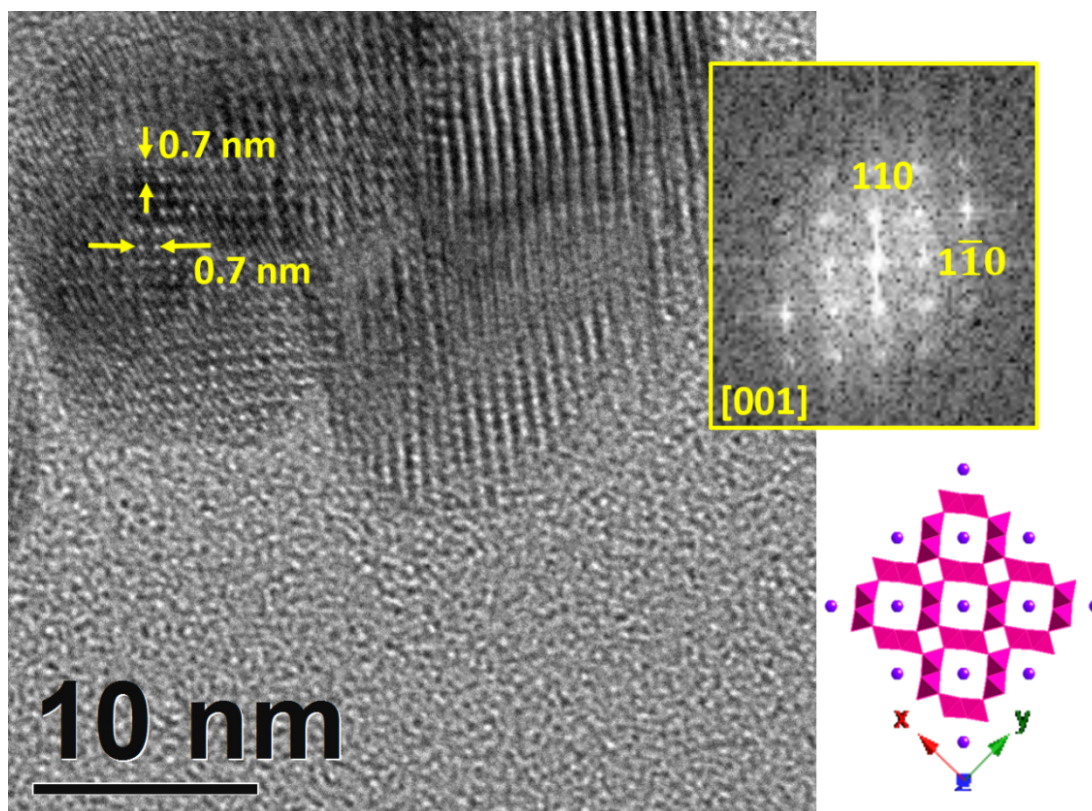


Figura 3.25 Imagen de HRTEM de una muestra hollandita ($K_{0.12}MnO_2$) (a) imagen a bajos aumentos de una agrupación de nanohilos, (b) detalle de un nanohilo orientado a lo largo de la dirección $[31\bar{1}]$ y su FFT. En el recuadro inferior se muestra una simulación de la estructura hollandita donde se identifican los espaciados observados en la imagen. (esferas verdes: K, esferas rosas: Mn y esferas azules: O).

Finalmente, para completar la caracterización estructural y composicional se analizó el estado de oxidación del Mn. Para ello, se llevó a cabo un estudio mediante EELS en el microscopio ARM 200cFEG debido a su excelente fuente de emisión y espectrómetro GIF Quantum ER que permite obtener una elevada resolución en energía (ver anexo).

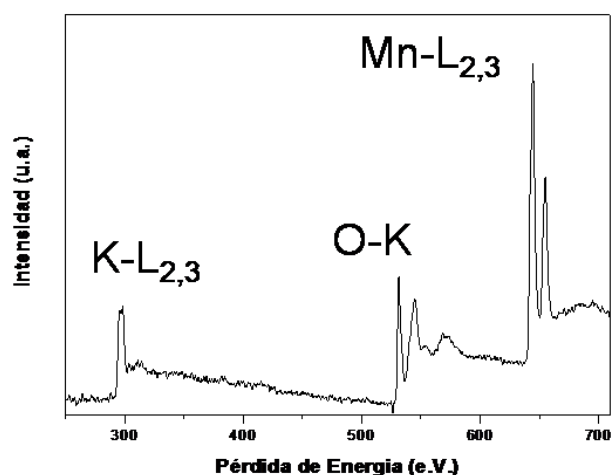


Figura 3.27 Espectro EELS en el que se observan los bordes de absorción característicos K-L_{2,3}, O-K y Mn-L_{2,3}

Se trabajó en modo puntual, adquiriéndose de forma simultánea la señal de interés, Mn-L_{2,3}; y la señal de pérdida cero (ZL) para evitar la incertidumbre en la determinación del estado de oxidación. El voltaje de trabajo se fijó en 80 KV ya que, se comprobó que la muestra es muy inestable bajo el haz de electrones a voltajes superiores tanto a 200 kV como a 120 KV. Inicialmente se adquirió un espectro utilizando una dispersión en energía de 0.25 eV por canal para comprobar que todos los elementos estaban presentes en la muestra. Así, en la figura 3.27 se muestra un espectro EELS representativo, en el que pueden observarse las señales características del K (K-L_{2,3}~ 294 e.V), O (O-K~ 530 eV), Mn-L_{2,3} (Mn-L₂~643eV; Co-L₃~654eV).

Para estudiar el estado de oxidación del Mn y asegurarnos que es homogéneo se realizó el análisis en un promedio de 20 cristales. Con objeto de conseguir mayor precisión, se utilizó una dispersión en energía de 0.05 eV por canal. En la figura 3.28 se presenta un espectro característico, junto con otros tres correspondientes a muestras patrón de Mn: Ca₂Mn₂O₈ (Mn⁴⁺), LaMnO₃ (Mn³⁺) y CaMnO₂ (Mn²⁺). Puede observarse que la posición de señal Mn-L_{2,3} correspondiente a la muestra se sitúa más cerca de la correspondiente a la del patrón de Mn⁴⁺, pero también se puede ver cómo el hombro o pre-pico característico, que aparece a su izquierda (a ~642.7 eV), está mucho menos definido que en el patrón de Mn⁴⁺. Además, la señal es claramente más ancha que la correspondiente al Mn⁴⁺ extendiéndose hacia la izquierda, es decir, hacia el patrón de Mn³⁺. Esta situación es similar a la que se encuentra en la bibliografía [66] e indica que también está presente el Mn³⁺.

Por otra parte, la relación de intensidades $L_{2,3}$ (ver tabla 3.6) conduce a un valor promedio de 2.0, cercano al característico par el patrón de Mn^{4+} (1.8), pero algo menor y mayor que el correspondiente al patrón de Mn^{3+} (2.5). Por tanto, todos estos datos confirman la coexistencia de Mn^{4+} y Mn^{3+} en la muestra, siendo el primero mayoritario, de acuerdo con el estado de oxidación promedio de 3.8 en buen acuerdo con la composición de la muestra $K_{0.12}MnO_2$.

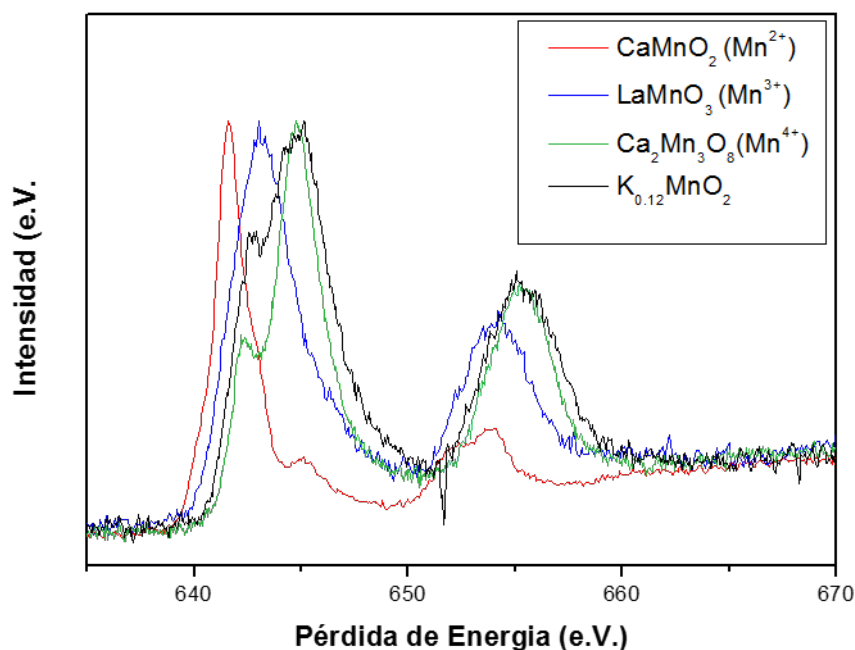


Figura 2.28 Espectro EELS correspondiente al borde de absorción $L_{2,3}$ del Mn en la muestra $K_{0.12}MnO_2$

Tabla 3.6 Relación de intensidades L_3/L_2 para la muestra y los patrones de Mn^{4+} , Mn^{3+} y Mn^{2+}

Muestra	$I(L_3/L_2)$
$K_{0.12}MnO_2$	2.0 ± 0.1
$Ca_2Mn_3O_8$	1.8 ± 0.1
$LaMnO_3$	2.5 ± 0.1
$CaMnO_2$	4.7 ± 0.1

4 CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura se realizaron entre 5 y 200 K en condiciones de ZFC y FC con un campo aplicado de 1000 Oe (figura 3.27). Existe una marcada bifurcación entre las medidas realizadas con y sin campo magnético aplicado con una $T_{irr} = 56$ K, de acuerdo con datos publicados anteriormente [67, 68]. Cuando la temperatura es inferior a T_{irr} , la curva ZFC sufre un aumento significativo de la magnetización alcanzando su máximo a $T_N = 20.4$ K. Este efecto parece estar asociado a una transición del material de paramagnético a un estado ferromagnético débil [67]. En trabajos anteriores [69], se ha puesto de manifiesto que cuando se realizan estas medidas a campos aplicados de menor intensidad, esta transición se hace más pronunciada y menos ancha de lo que se observa en la figura 3.29 y se relaciona esta dependencia de la magnetización frente al campo aplicado con un estado AFM no colinear (spines canteados), por debajo de T_N , equivalente al estado ferromagnético débil antes mencionado. Además, en los estudios realizados a campos variables y $T < T_{irr}$ se observan dos máximos, en vez del único observado en estas medidas. La segunda transición se atribuye a un comportamiento de vidrio de spin que desaparece a campos altos como el utilizado en esta caracterización. Sin embargo, estudios más recientes observan que la frustración de spines que conduce al estado de vidrio de spin puede variar de intensidad

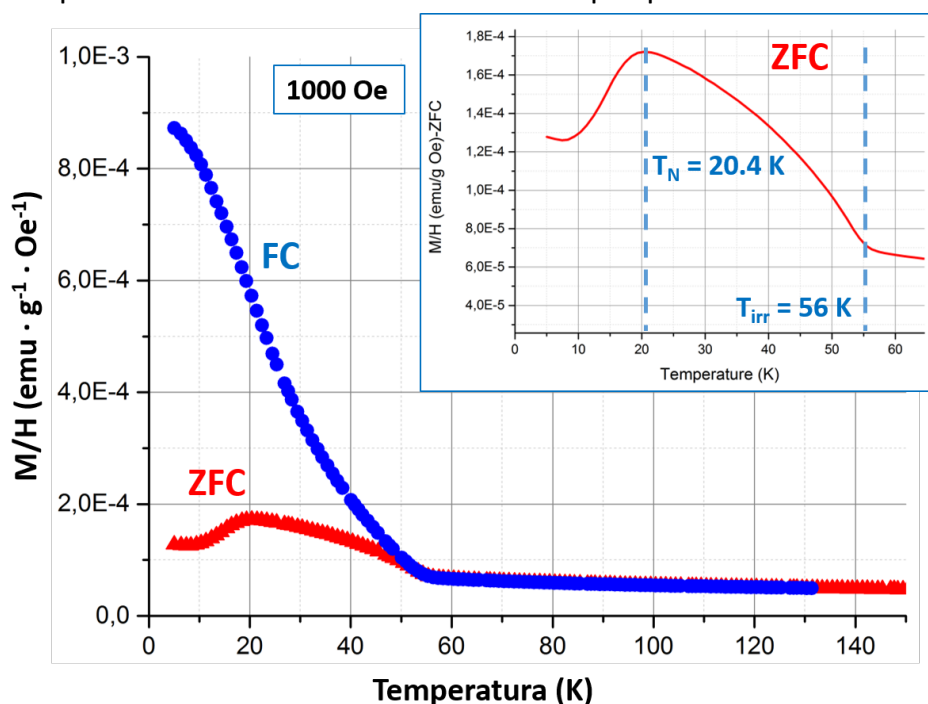


Figura 3.29 Representación de las medidas ZFC y FC de la susceptibilidad frente al campo de una muestra de óxido de manganeso hollandita libre de dopantes. En el recuadro se muestra un detalle de la transición detectada en la curva ZFC.

dependiendo del tamaño de partícula y del método de síntesis [63]. Se observa, además, la presencia o ausencia de la transición a vidrio de spin en distintas muestras, detectando en algunos casos estas transformaciones incluso a campos equivalentes al utilizado en este estudio. A la vista de los resultados obtenidos, parece posible que las muestras sintetizadas posean un grado de frustración menor que las muestras analizadas por Berudzija *et al* y, por tanto, no presenten transición a vidrio de spin.

El comportamiento magnético de la muestra a alta temperatura se analizó mediante la representación de los datos de la inversa de la susceptibilidad frente a la temperatura en régimen de ZFC (figura 3.30). Se realizó un ajuste lineal de la parte paramagnética de la curva obteniéndose un punto de corte con el eje de abscisas de $\theta = -285.7$ K, lo que confirma las interacciones antiferromagnéticas intensas entre los átomo de manganeso de la red. Con la pendiente de esta recta se calculó el momento efectivo experimental: $\mu_{\text{eff}} = 3.9 \pm 0.01 \mu_B$. El momento efectivo calculado a partir de la composición obtenida por microsonda se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Ec(1)} \quad \mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn(IV)}) \cdot (1 - x) + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn(III)}) \cdot x} \mu_B$$

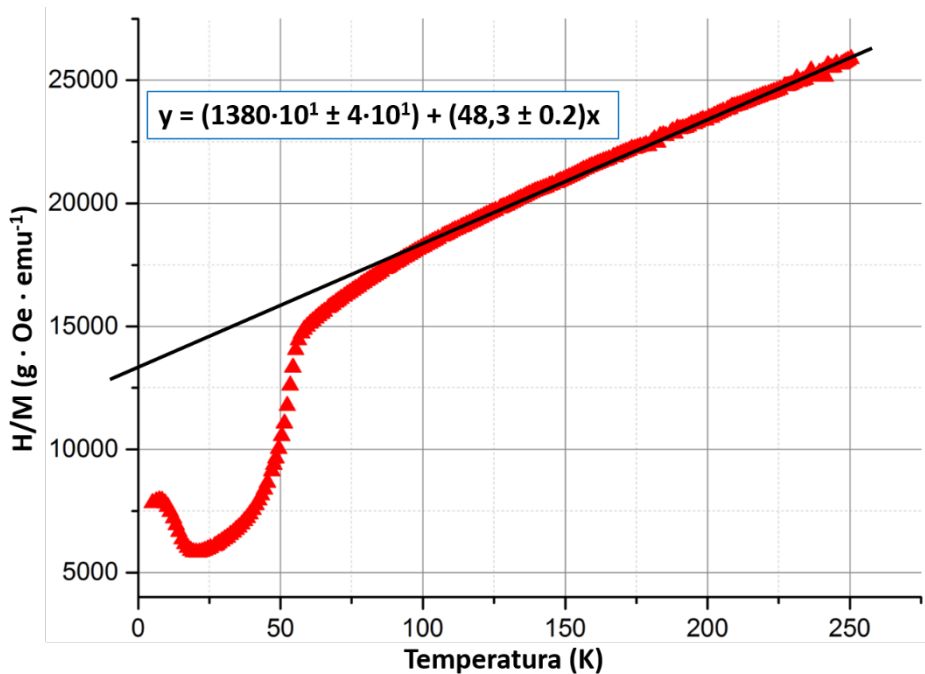


Figura 3.30 Representación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de una muestra de óxido de manganeso hollandita libre de dopantes y la recta producto del ajuste lineal de la parte paramagnética de la curva.

donde x es la composición en potasio de la fase, en este caso 0.12; $\mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn(IV)})$ y $\mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn(III)})$ son los momentos magnéticos efectivos del Mn(IV) y Mn(III), cuyos valores son 3.87 y 4.90 μ_B , respectivamente, considerando la configuración de alto spin para este último. El resultado es $\mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = 4.008 \mu_B$, en buen acuerdo con el momento calculado. Esta coincidencia entre el valor experimental y el calculado parece indicar que no existe una cantidad significativa de iones hidronio, H_3O^+ , insertados en los túneles de la estructura [67]. El resultado también parece indicar que no existen vacantes aniónicas significativas. Si las hubiera, para alcanzar la electroneutralidad de la estructura se introducirían tantos iones Mn(III) como vacantes haya en la red, lo que daría lugar a un aumento del momento magnético de la fase.

La dependencia isotérmica de la magnetización frente al campo aplicado se midió a dos temperaturas, una por debajo de la T_N (5 K) y otra superior (100 K). El resultado de estas medidas se recoge en la figura 3.31. Las medidas a 100 K muestran el comportamiento paramagnético esperado (sólo se muestra la rama a campos positivos). Por el contrario, la medida realizada a 5 K, muestra un ciclo de histéresis estrecho con campo coercitivo de 80.8 Oe a bajos campos aplicados y una dependencia lineal con H a campos altos. La presencia de histéresis en los ciclos pone de manifiesto la existencia de una magnetización espontánea que, unida a la dependencia lineal a campos altos, vuelve a indicar la presencia de un estado AFM con spines canteados. Comparando de nuevo estos datos con los de la bibliografía citada en esta sección, parece detectarse un menor ángulo de canteo de los spines que en muestras equivalentes.

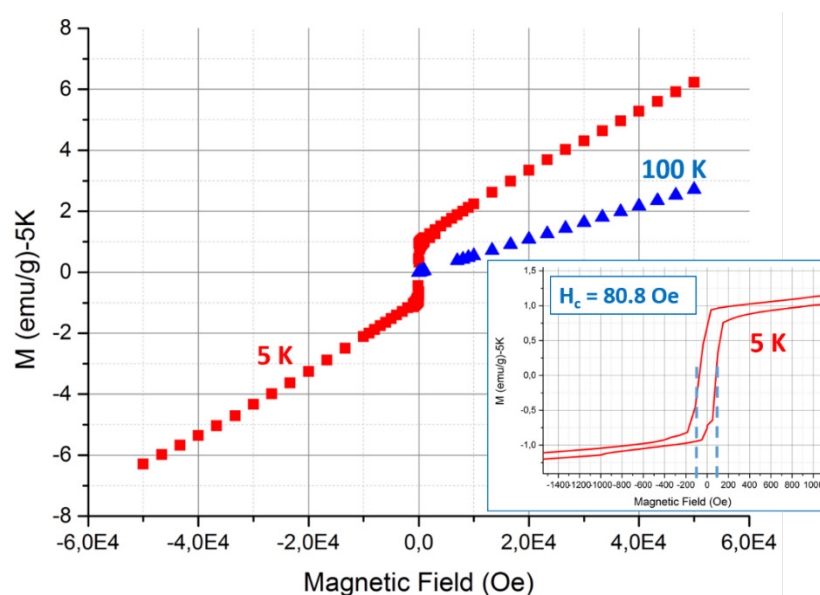


Figura 3.31 Medidas de la dependencia de la magnetización frente al campo aplicado a (rojo) 5 K y a (azul) 100 K. En el recuadro se muestra un detalle del ciclo de histéresis presente a 5 K donde se observa el valor del campo coercitivo, H_c .

5 CONCLUSIONES

Los resultados discutidos en este capítulo ponen de manifiesto que se han conseguido sintetizar nanopartículas ultrafinas de estructura birnesita y composición $K_{0.36}MnO_2 \cdot 0.87 H_2O$. El método de síntesis utilizado consiste en una reacción de coprecipitación en medio acuoso básico a temperatura ambiente. En la caracterización por TEM se observa que las muestras están compuestas, principalmente por nanocopos de menos de 5 nm de longitud en el plano de las partículas y 2-5 láminas de espesor, aunque se pueden encontrar partículas más extensas aunque con espesores comparables.

Los datos de DRX y TEM parecen indicar que se ha conseguido incorporar exitosamente mediante el mismo proceso diversos elementos como dopantes, sin que se aprecien cambios estructurales. La inserción de Ce, Fe y Ni en la estructura birnesita de los nanocopos parecen disminuir la dispersión de tamaños con respecto a la muestra libre de dopantes, obteniéndose exclusivamente nanopartículas de menos de 10 nm en el plano y espesores de 2-5 láminas. En cambio la incorporación de Ti(IV), parece estabilizar nanoplaquetas más extensas aunque de espesor de menos de 10 nm que forman agregados que podrían describirse como nanoesponjas.

Se ha desarrollado un método para la transformación de nanocopos de estructura birnesita en nanohilos de estructura hollandita mediante un proceso hidrotermal en medio ácido utilizando HCl. Los datos proporcionados por DRX, refinamiento Rietveld y microscopía electrónica de transmisión con aberración corregida indican que se obtienen nanohilos de menos de 20 nm de diámetro y longitud variable con estructura hollandita tetragonal. Las técnicas de caracterización composicional, como EDS y microsonda, así como el refinamiento Rietveld, permiten determinar la formula empírica del compuesto: $K_{0.12}MO_2$. El refinamiento de los datos de difracción de rayos x, también proporcionan cierta información sobre la morfología de los nanohilos pudiéndose determinar que su geometría externa es facetada en forma cuadrangular.

El análisis del estado de oxidación por EELS del Mn en esta fase, parece indicar un estado intermedio entre Mn(III) y Mn(IV) en buen acuerdo con la composición determinada mediante otras técnicas.

Por último, la caracterización magnética de la fase hollandita, está de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía y tanto con la composición, como con el estado de oxidación del Mn en las muestras.

Cabe destacar que, aunque a la vista de los resultados, la fase hollandita que se obtiene en la mayoría de los casos no presenta impurezas en forma de fases secundarias, en experimentos realizados en las mismas condiciones, puede llegar a detectarse la presencia de una fase pirolusita. Para evitar estos problemas en la reproducibilidad del método, se está trabajando, actualmente, en una modificación del proceso hidrotermal que da lugar a los nanohilos del producto final. Gracias a la sustitución del HCl por H_2SO_4 los resultados parecen ser prometedores.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. H. P. Jones and A. A. Milne. *The Mineralogical Magazine*. **1956** (26) 283-288.
- [2] J. E. Post. *PNAS*. **1999** (96) 3447-3454.
- [3] E. A. Jenne. "Trace Inorganics in Water". Ed. American Chemical Society, Washington DC, ACS Advances in Chemistry Series. **1968** (73) pp. 337-387.
- [4] V. S. Prasad, & M. Chaudhuri. *Aqua* **1995** (44) 80-82.
- [5] W. Driehaus, R. Seith, and M. Jekel. *Water Research*. **1995** (29) 297-305.
- [6] J. E. Post and D. R. Veblen. *American Mineralogist*. **1990** (75) 477-489.
- [7] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, and J.-P. Jolivet. *Chemistry of Materials*. **2008** (20) 6140-6147.
- [8] X. Li, X. Ma, D. Su, L. Liu, R. Chisnell, S. P. Ong, H. Chen, A. Toumar, J. C. Idrobo, Y. Lei, J. Bai, F. Wang, J. W. Lynn, Y. S. Lee, G. Ceder. *Nature Materials*. **2014** (13) 586-592.
- [9] O. Prieto, M. del Arco, V. Rives. *Journal of Materials Science*. **2003** (38) 2815-2824.
- [10] S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier. *Journal of Solid State Chemistry*. **1995** (120) 70-73.
- [11] M. Stanley Whittingham. *Chemical Reviews*. **2004** (104) 4271-4301
- [12] A. J. Benham and T. J. Brown. "African Mineral Production 2001-2005: A product of the World Mineral Statistics database". Ed. British Geological Survey. Keyworth (Nottingham) **2007**.
- [13] T. R. Yager, O. Bermúdez-Lugo, P. M. Mobbs, H. R. Newman, M. Taib, G. J. Wallace, and D. R. Wilburn. "The mineral Industries of Africa". Ed. U.S Geological Survey Minerals Yearbook. **2015**.
- [14] T. C. Frankel. "The Cobalt Pipeline: Tracing the path from deadly hand-dug mines in Congo to consumers' phones and laptops". *The Washington Post*. **Sept 30, 2016**.
Visitado el 08/03/2017:
<https://www.washingtonpost.com/graphics/business/batteries/congo-cobalt-mining-for-lithium-ion-battery/>
- [15] H. Yagi, T. Ichikawa, A. Hirano, N. Imanishi, S. Ogawa, Y. Takeda. *Solid State Ionics*. **2002** (154-155) 273-278.
- [16] H. Wang, X. Li, Q. Zhou, H. Ming, J. Adkins, L. Jin, Z. Jia, Y. Fu, J. Zheng. *Journal of Alloys and Compounds*. **2014** (604) 217-225.
- [17] T. Brousse, M. Toupin, R. Dugas, L. Athouël, O. Crosnier, and D. Bélanger. *Journal of Electrochemical Society*. **2006** (153) A2171-A2180.
- [18] L. Liu, M. Min, F. Liu, H. Yin, Y. Zhang, G. Qiu. *Journal of Power Sources*. **2015** (277) 26-35.
- [19] Y.-F. Shen, S. L. Suib, and C.-L. O'Young. *Journal of Catalysis*. **1996** (161) 115-122.
- [20] X. Yang, W. Tang, Q. Feng, and K. Ooi. *Crystal Growth and Design*. **2003** (3) 409-413.
- [21] Q. Feng, K. Yanagisawa, and N. Yamasaki. *Journal of Porous Materials*. **1998** (5) 153-161.
- [22] M. T. Martínez, A. S. Lima, N. Bocchi, M. F.S. Teixeira. *Talanta*. **2009** (80) 519-525.
- [23] S. Komaba, T. Tsuchikawa, A. Ogata, N. Yabuuchi, D. Nakagawa, M. Tomita. *Electrochimica Acta*. **2012** (59) 455-463.
- [24] X. Zhang, W. Miao, C. Li, X. Sun, K. Wang, Y. Ma. *Materials Research Bulletin*. **2015** (71) 111-115.

- [25] D. Portehault, S. Cassaignon, N. Nassif, E. Baudrin, and J.-P. Jolivet. *Angewandte Chemie*. **2008** (47) 6441-6444.
- [26] R. M. Potter and G. R. Rossman. *American Mineralogist*. **1979** (64) 1219-1226.
- [27] R. G. Burns and V. M. Burns. "Marine Manganese Deposits Mineralogy". Ed. G. P. Glasby, Elsevier, Amsterdam. **1977**, pp. 185-248.
- [28] R. G. Burns and V. M. Burns. "Manganese Dioxide Symposium". Tokyo, **1980** (2) 97.
- [29] Q. Feng, H. Kanoh and K. Ooi. *Journal of Materials Chemistry*. **1999** (9) 319-333.
- [30] Q. Feng, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi. *Chemistry of Materials*. **1995** (7) 148-153.
- [31] Z.-M. Wang and H. Kanoh. *Thermochimica Acta*. **2001** (379) 7-14.
- [32] A. Fort, S. Meroni, M. Mugnaini, L. Romualdi, V. Vignoli, A. Atrei, M. Gregorkiewitz. *AIP Conference Proceedings*. **2011** (1362) 283.
- [33] N. Kijima, Y. Takahashi, J. Akimoto, J. Awaka. *Journal of Solid State Materials*. **2005** (178) 2741-2750.
- [34] Y. Yuan, C. Zhan, K. He, H. Chen, W. Yao, S. Sharifi-Asl, B. Song, Z. Yang, A. Nie, X. Luo, H. Wang, S. M. Wood, K. Amine, M. Saiful Islam, J. Lu, and R. Shahbazian-Yassar. *Nature Communications*. **2016** (7) 13374.
- [35] J. Huang, A. S. Poyraz, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, and A. C. Marschilok. *Chemical Communications*. **2016** (52) 4088.
- [36] S. A. C. Carabineiro, S. S. T. Bastos, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, J. J. Delgado, J. L. Figueiredo. *Catalysis Letters*. **2010** (134) 217-227.
- [37] J. Chen, J. Li, H. Li, X. Huang, W. Shen. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2008** (116) 586-592.
- [38] M. Ozacar, A. S. Poyraz, H. C. Genuino, C.-H. Kuo, Y. Meng, S. L. Suib. *Applied Catalysis A: General*. **2013** (462-463) 64-74.
- [39] L. Li and D. L. King. *Chemistry of Materials*. **2005** (17) 4335-4343.
- [40] M. I. Domínguez, P. Navarro, F. Romero-Sarria, D. Frías, S. A. Cruz, J. J. Delgado, M. A. Centeno, M. Montes, and J. A. Odriozola. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. **2008** (8) 1-6.
- [41] M. Sun, L. Yu, F. Ye, G. Diao, Q. Yu, Z. Hao, Y. Zheng, L. Yuan. *Chemical Engineering Journal*. **2013** (220) 320-327.
- [42] X. Tang, J. Li, J. Hao. *Catalysis Communications*. **2010** (11) 871-875.
- [43] Y. Li, Z. Fan, J. Shi, Z. Liu, J. Zhou, W. Shangguan. *Catalysis Today*. **2015** (256) 178-185.
- [44] L. Zhang, J. Tu, L. Lyu, C. Hu. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016** (181) 561-569.
- [45] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan. *Catalysis Communications*. **2005** (6) 41-45.
- [46] R. Jothiramalingam, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2006** (252) 49-55.
- [47] C.-C. Chen, D. C. Golden and J. B. Dixon. *Clays and Clay Materials*. **1986** (34) 565-571.
- [48] J.S. Valente, D. Frías, P. Navarro, M. Montes, J.J. Delgado, E. Fregoso-Israel, E. Torres-García. *Applied Surface Science*. **2008** (254) 3006-3013.
- [49] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, and J.-P. Jolivet. *Chemistry of Materials*. **2007** (19) 5410-5417.
- [50] M. Polverejan, J. C. Villegas, and S. L. Suib. *Journal of American Chemical Society*. **2004** (126) 7774-7775.

- [51] J. Cai, J. Liu, W. Willis, and S. L. Suib. *Chemistry of Materials*. **2001** (13) 2413-2422.
- [52] S. Ching, J. P. Franklin, and C. M. Spencer. *Polyhedron*. **2013** (58) 53-59.
- [53] C. Yoon and D. L. Cocke. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1986** (79) 217-245.
- [54] Pourbaix, "M. Atlas d'Equilibres Electrochimiques". Ed. Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
- [55] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, and J.-P. Jolivet. *Crystal Growth and Design*. **2010** (10) 2168-2173.
- [56] S. Ching, P. F. Driscoll, K. S. Kieltyka, M. R. Marvel and S. L. Suib. *Chemical Communications*. **2001** 2486-2487.
- [57] G.R. Langereis. "An integrated sensor system for monitoring washing processes". Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede. **1999**, ISBN 90-365-1272-7
- [58] D.R. Lide, H.P.R. Frederikse. "Handbook of chemistry and physics", 97th edition. CRC Press, Boca Raton, Florida. **2016**.
- [59] Y. Kadoma, T. Akahira, T. Fukuda, K. Ui, and N. Kumagai. *Functional Materials Letters*. **2012** (5) 1250004.
- [60] D. C. Golden, J. B. Dixon, and C. C. Chen. *Clays and Clay Materials*. **1986** (34) 511-520.
- [61] [L. M. Orozco](#), [M. Renz](#) and [A. Corma](#). *Green Chemistry*. **2017** (on-line) DOI: 10.1039/C6GC03511F.
- [62] J. Good, P. N. Duchesne, P. Zhang, W. Koshut, M. Zhou, R. Jin. *Catalysis Today*. **2017** (280) 239-240.
- [63] T. Barudzija, V. Kusigerski, N. Cvjeticanin, Sasa Sorgic, M. Perovic, M. Mitric. *Journal of Alloys and Compounds*. **2016** (665) 261-270.
- [64] G. Qiu, H. Huang, S. Dharmarathna, E. Benbow, L. Stafford, and S. L. Suib. *Chemistry of Materials*. **2011** (23) 3892-3901.
- [65] SPI Supplies. <http://www.2spi.com/item/02680-ab/chemicals-general-embedding-kits>, visitado el 22/03/2017.
- [66] S. Zhang, K. J. T. Livi, A.-C. Gaillot, A. T. Stone, and D. R. Veblen *American Mineralogist*. **2010** (95), 1741–1746
- [67] H. Sato, T. Enoki, J.-I. Yamaura, N. Yamamoto. *Physical Review B*. **1999** (59) 12836-12841.
- [68] J. Luo, H. T. Zhu, F. Zhang, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li, and Z. M. Du. *Journal of Applied Physics*. **2009** (105) 093925.
- [69] J. Luo, H. T. Zhu, J. K. Liang, G. H. Rao, J. B. Li, and Z. M. Du. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** (114) 8782-8786.

Capítulo IV: Óxidos de Titanio Reducidos

1 INTRODUCCIÓN

La determinación de la estructura de los óxidos de titanio reducidos, junto con el resto de los llamados óxidos no estequiométricos, levantó una enorme polémica a mediados del siglo XX y hay que contextualizarla en el comienzo de la utilización de la difracción de rayos X para la resolución de estructuras cristalinas. La herramienta fundamental para empezar a entender estas estructuras la proporcionó A.D. Wadsley cuando describió por primera vez el principio de cizalladura cristalográfica [1, 2] como forma de acomodar la deficiencia aniónica. Continuando los trabajos de A. Magnèli [3,4] sobre óxidos de molibdeno y tungsteno, del que toman el nombre estas familias de compuestos, Sten Andersson utilizó la difracción de rayos X para realizar una cuidadosa revisión del sistema Ti-O [5,6]. Gracias a estos trabajos se pudo determinar la relación entre la estructura del rutilo TiO_2 y las fases reducidas.

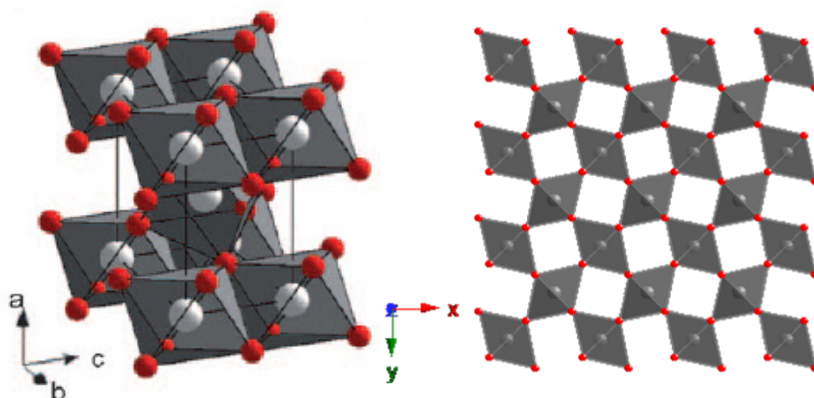


Figura 4.1. (Izquierda) Representación simplificada de la estructura tipo rutilo. (Derecha) La estructura vista a lo largo de la dirección [001] donde se observa la orientación de las cadenas de octaedros que forma la estructura. En rojo los átomos de oxígeno y en gris los de titanio

La estructura tipo rutilo es común a una gran variedad de óxidos de estequiometría MO_2 y es uno de los polimorfos del dióxido de titanio (TiO_2). El resto de sus polimorfos metaestables son la anatasa, la brookita y la fase estable a altas presiones $\alpha\text{-PbO}_2$. La estructura del TiO_2 rutilo (ver figura 4.1) se puede describir como formada por cadenas lineales, a lo largo del eje c , de octaedros TiO_6 unidos por sus aristas. Estas cadenas se unen entre sí mediante los vértices de los octaedros de manera que quedan giradas $\pi/2$ rad. La celda unidad es tetragonal, con los aniones oxígeno ocupando posiciones ligeramente desplazadas respecto a un empaquetamiento hexagonal compacto provocando una ligera distorsión en los octaedros [7]. En el resto de este trabajo se utilizará

una estructura tipo rutilo idealizada en la que se elimina esta distorsión (figura 4.1).

La estructura de los óxidos de titanio reducidos ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-p}$, con n y p números enteros o TiO_x con $x = \frac{n-p}{n}$) se define a partir de la estructura tipo rutilo. En este sistema, bloques rutilo de n octaedros de longitud están separados por planos de cizalladura (crystallographic shear, CS) en los que la estructura se condensa cambiando la conectividad de los octaedros, que pasan de compartir aristas a compartir caras. Los trabajos mencionados de Andersson, ponen de manifiesto los planos cristalográficos del rutilo que se ven modificados por la cizalladura cristalográfica y la dirección del desplazamiento de cada bloque rutilo separados por estos planos CS. Dependiendo del grado de reducción de la fase, el plano respecto al rutilo que contiene el plano CS varía, de manera que los planos cristalográficos que contienen la operación de cizalladura para el sistema $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-p}$, o su equivalente TiO_x , son:

- I. Para $1.75 \leq x \leq 1.89$, con $p = 1$, $4 \leq n \leq 9$ (de Ti_4O_7 a Ti_9O_{17}); el plano CS corresponde al $(121)_r$.
- II. Para $1.93 \leq x \leq 1.98$, con $p = 1$, $16 \leq n \leq 40-60$ (de $\text{Ti}_{16}\text{O}_{31}$ a $\text{Ti}_{40}\text{O}_{79}$ - $\text{Ti}_{60}\text{O}_{119}$); el plano CS corresponde al $(132)_r$.
- III. En la región intermedia de $1.89 \leq x \leq 1.93$, con $p > 1$, $9 \leq n/p \leq 16$ (de Ti_4O_7 a Ti_9O_{17}); el plano CS correspondiente varía progresivamente entre el $(121)_r$ de un extremo al $(132)_r$ del otro.

*Los subíndices r hacen referencia a los planos cristalográficos de la estructura madre rutilo. Datos extraídos de [8].

En todos los casos el vector desplazamiento en la operación de cizalladura es $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$. En la figura 4.2 se puede observar una representación de la estructura vista a lo largo del eje a donde están dibujados tanto los planos de cizalladura como los vectores de desplazamiento para los dos

primeros casos. Como se ve en la figura, este desplazamiento elimina un plano completo de oxígenos por lo que el contenido disminuye respecto del rutilo pero

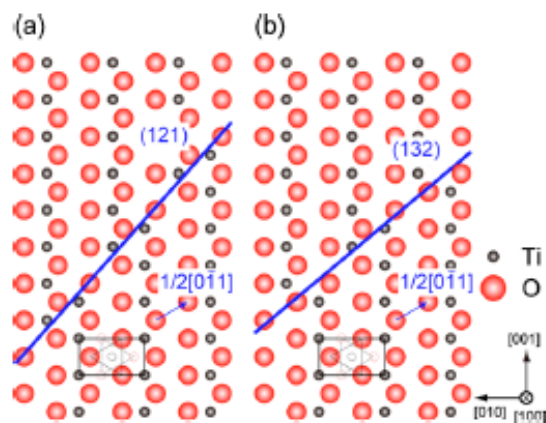


Figura 4.2 Representación de una capa de aniones O^{2-} con empaquetamiento compacto (círculos rojos) y los cationes Ti^{4+} superpuestos (círculos negros). En (a) operación CS para $n < 9$ y en (b) para $n > 16$.

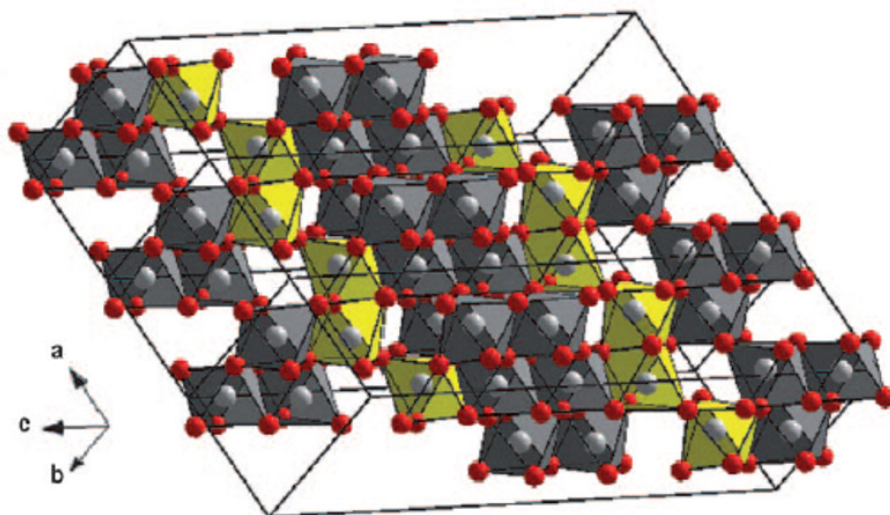


Figura 4.3 Representación de la estructura de las fases de óxido de titanio reducido en el que se resaltan, en amarillo, los octaedros unidos por sus caras en los planos CS de la estructura. En rojo se representan los átomos de oxígeno y en gris los de titanio

la coordinación de los cationes Ti^{4+} , y tras la reducción ahora también Ti^{3+} , permanece octaédrica. Las unidades TiO_6 de capas adyacentes pasan a compartir caras (figura 4.3). Esto provoca un acercamiento entre los cationes que induce distorsiones en los octaedros que forman el plano CS y que estas posiciones estén prioritariamente ocupadas por los iones Ti^{3+} generados en la reducción [9]. Este trabajo está centrado en la obtención de los términos más reducidos de esta familia de compuestos ($n \leq 9$) por lo que su estructura queda descrita en el primer caso (I) y su operación de cizalladura es $(121)_r \frac{1}{2}[0\bar{1}1]$.

En los trabajos de Andersson *et al*, la serie homóloga de los óxidos de titanio reducidos, comienza para $n = 4$, lo que parecía una peculiaridad dentro de las fases de Magnéli. Por ejemplo, la estructura del V_3O_5 puede describirse según los parámetros del resto de la serie $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, mientras que la estructura del Ti_3O_5 parecía distinta al resto de los miembros de la serie. Los primeros trabajos de A. Magnéli [10], centrados en la estequiometría 3:5, proponían una fase con dos politipos, α y β . La estructura del segundo se podía explicar según el tipo anasovita, con una distorsión monoclinica que sufría una transición de fase a alta temperatura, que daba como resultado el politipo α . Ambos politipos comparten grupo espacial C2/m diferenciándose en las distorsiones de los octaedros. Los parámetros de celda de la fase de baja temperatura (β) son: $a = 9.752 \text{ \AA}$, $b = 3.802 \text{ \AA}$, $c = 9.442 \text{ \AA}$, $\beta = 91.55^\circ$; mientras que los del politipo de alta temperatura (α) son: $a = 9.8261 \text{ \AA}$, $b = 3.7894 \text{ \AA}$, $c = 9.9694 \text{ \AA}$, $\beta = 91.258^\circ$. Trabajos más recientes [11, 12, 13], en los que se pudo obtener esta fase en forma de monocristal, consiguen estabilizar dos nuevos politipos, γ y δ . En el primer caso, la fase Ti_3O_5

cristaliza con simetría monoclinica y grupo espacial $I2/c$ presentando, de nuevo, planos CS que mantienen la misma orientación que el resto de los miembros de la serie homóloga con $n < 9$. El polimorfo δ es una distorsión de esta misma estructura pero mantiene los planos CS. El último polimorfo descubierto de estas fases [14] se ha descrito en uno de los pocos trabajos en los que sintetizan estas fases con tamaño de partícula nanométrico. Se trata del polimorfo λ y puede transformarse en el β de manera fotorreversible por acción de una radiación láser (figura 4.4).

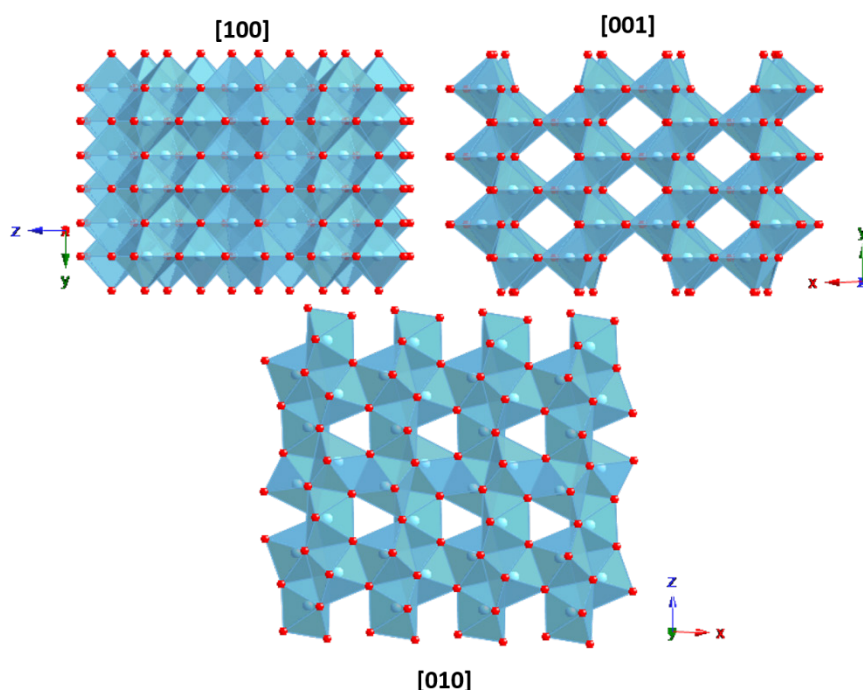


Figura 4.4 Representación de la estructura de la fase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ de simetría monoclinica ($C2/m$) vista a lo largo de sus tres ejes principales.

Cuando la reducción del titanio (IV) a titanio (III) es completa, la estructura del compuesto (Ti_2O_3) es hexagonal, de tipo corindón. En esta estructura los dímeros de octaedros que comparten caras se unen entre sí por oxígenos apicales (figura 4.5). De esta manera, otra forma de explicar la estructura de las fases de Magnèli es mediante intercrecimientos de planos corindón equiespaciados en el seno de una matriz tipo rutilo.

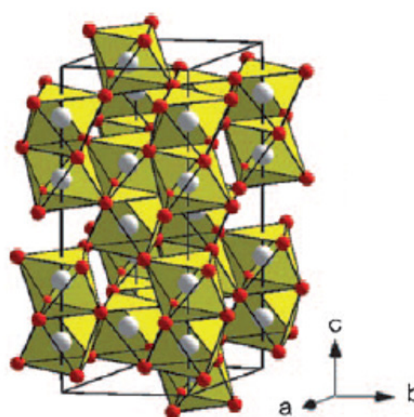


Figura 4.5 Representación de la estructura tipo corindón.

Los diagramas de difracción de rayos x de los distintos términos de la serie homóloga de los óxidos de titanio reducidos tienen ciertos elementos comunes, que pueden dificultar la identificación de cada una de las fases por esta técnica.

Sin embargo existen varias reflexiones características de cada uno de estos términos que pueden ayudar en la tarea de determinar la presencia de una fase concreta en los diagramas de difracción de rayos X. En la figura 4.6, como ejemplo, se representan las simulaciones de los diagramas de rayos X del rutilo y de los tres primeros términos de la serie homóloga. Esta diferenciación entre fases se pone especialmente de manifiesto en el rango 2θ de $15-30^\circ$. Se trata de una zona con reflexiones suficientemente espaciadas entre sí y muestra distintos máximos muy intensos cuya posición es característica de cada uno de los términos. Este método es el utilizado en la industria para llevar a cabo el control de calidad de las fases de Magnéli que se comercializan para distintos propósitos [15].

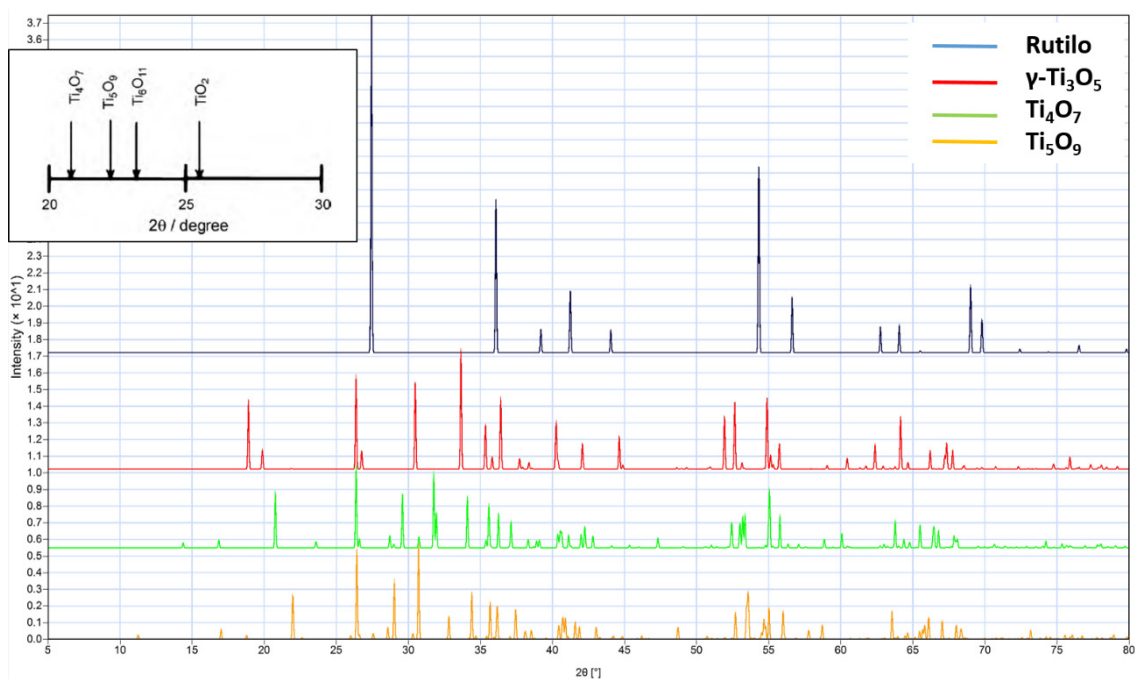


Figura 4.6 Simulaciones de los diagramas de difracción de rayos X del rutilo y de los tres primeros términos de la serie homóloga $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. En el recuadro se esquematizan las posiciones de algunos de los máximos de difracción característicos de cada término.

La complejidad de la estructura de los óxidos de titanio reducidos suscitó, como se ha visto, la atención de muchos investigadores desde el punto de vista de la investigación fundamental. Pero además, esta familia de compuestos también posee una gran variedad de propiedades que las hacen atractivas desde el punto de vista tecnológico, en particular, debido a su comportamiento conductores eléctricos. Al mismo tiempo son relativamente resistentes en medios fuertemente ácidos o básicos [16]. Por ello se patentaron para su uso como electrodos o aditivos en el electrolito en diferentes tipos de baterías bajo el nombre comercial de Ebonex® [17, 18]. La conductividad de estos materiales aumenta con el grado de reducción alcanzándose el valor máximo para el Ti_4O_7

($10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [19] y se utilizan también fases dopadas con otros metales de transición o tierras raras para mejorar su comportamiento [20].

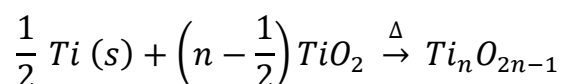
Pero no sólo presentan conductividad eléctrica, sino también otra serie de propiedades que pueden ser objeto de explotación tecnológica. El uso comercial de este sistema se ha extendido a otras muchas áreas. Las moderadas cualidades fotocatalíticas de estas fases se compensan con los bajos costes de la materia prima necesaria para su fabricación, utilizándose ampliamente como soporte en la fabricación de catalizadores en reacciones de degradación oxidativa de diferentes compuestos orgánicos [21, 22]. Estos dispositivos se usan principalmente para regeneración y reciclado de aguas residuales. Este comportamiento catalítico está relacionado con el posible uso del sistema $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ como electrodo de baterías de combustible. Los términos más reducidos de la serie han mostrado un comportamiento aceptable en los valores de conductividad de O^{2-} y en reacciones de reducción de oxígeno por lo que se utilizan ampliamente en estos dispositivos [23, 24]. Por último, Vector Corrosion Technologies Ltd. comercializa estas fases para protección catódica de cementos [25]. Su larga vida de servicio, así como la posibilidad de trabajar a altas densidades de corriente, permite a estas fases ser procesadas como electrodos cerámicos que se embeben en la estructura construida con estos materiales, disminuyendo radicalmente el coste de mantenimiento.

Se ha descrito también el comportamiento termoeléctrico de este sistema (ver capítulo II, sección 4 para una explicación más detallada sobre termoelectricidad). Los planos CS actúan como centros de dispersión de fonones disminuyendo la conductividad térmica y, al mismo tiempo, las fases con mayor concentración de plano CS son las que tienen mejores valores de conductividad eléctrica [26]. Esto lleva a pensar que puedan comportarse como buenos termoeléctricos pero, hasta ahora, la figura de mérito obtenida no alcanza valores significativos. Para el término Ti_4O_7 , el valor de $ZT = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, está muy por debajo de materiales como Bi_2Te_3 o SnSe [27].

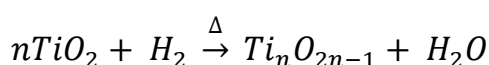
El sistema $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ presenta también ferrromagnetismo (FM) a temperaturas crecientes, según disminuye el tamaño de partícula. Esto se puso de manifiesto en un estudio realizado por Zhao *et al* [28] donde, pese a que las causas de este comportamiento fueron refutadas en otro artículo posterior [29], el FM de este sistema, aunque poco intenso, parece evidente. Al aumentar el grado de reducción, para valores de n bajos, aumenta también el momento magnético de las muestras por lo que parece que este fenómeno está vinculado a la cantidad de Ti^{3+} presente en la fase. Una forma de reforzar el momento magnético de este

sistema es la introducción de metales de transición magnéticos como dopantes en la estructura. Un ejemplo sería la introducción de manganeso [30] llegando a alcanzar una magnetización a saturación de $0.83 \mu_b$ para sustituciones de Ti por Mn del 8% .

La síntesis de estas fases se ha llevado a cabo principalmente mediante dos rutas sintéticas. Calentando TiO_2 en presencia de Ti metálico bajo atmósfera inerte:



O bien, reduciendo el TiO_2 a altas temperaturas utilizando un agente oxidante como el H_2 :



En ambos casos resulta difícil obtener fases completamente puras, sobre todo a nivel industrial, por lo que en la mayoría de las aplicaciones a gran escala se utilizan mezclas de fases.

Como en muchos otros materiales, al descender a la nanoescala, la síntesis y el estudio de la acomodación de la deficiencia aniónica en estas fases con tamaño de partícula nanométrico representa nuevos retos. La gran energía superficial de cualquier nanoestructura puede llegar a estabilizar situaciones energéticamente inestables en los materiales masivos. Aun asumiendo que la estructura no debe sufrir cambios significativos, existe la dificultad añadida de ordenar una red cristalina cuya periodicidad requiere de dimensiones relativamente largas, del orden de nanómetros y, además, mediante rutas sintéticas que, en general, transcurren a temperaturas mucho más bajas que en el caso de los materiales *bulk*. De todas formas, las posibilidades de mejora en el comportamiento de estos compuestos, al procesarlos en forma de nanoestructuras, siguen empujando a los investigadores en esta dirección, especialmente en lo concerniente a sus cualidades catalíticas, su comportamiento como termoelectrico e incluso para la fabricación de electrodos de baterías de combustible y propiedades electroquímicas. La forma más común para la obtención de nanopartículas es a partir de nanopartículas de rutilo y reducir las por la acción de H_2 [29] o CaH_2 [31], como agentes reductores. Se ha descrito también la forma de obtener nanohilos del sistema $Ti_n O_{2n-1}$ mediante reducción en H_2 de $H_2Ti_3O_7$ previamente nanoestructurados [32]. El problema de estas estrategias sintéticas radica en el control de la extensión de la reducción que sufren las partículas. Resulta difícil obtener un término concreto de la serie homóloga por reducción directa.

Además, las temperaturas de tratamiento siguen siendo elevadas y el crecimiento de las partículas originales es un riesgo que debe asumirse. Otra desventaja de estos métodos radica en la dificultad de incorporar dopantes en las estructuras obtenidas. Como se ha mencionado anteriormente, una forma eficaz de mejorar el comportamiento de las fases de este sistema consiste en la sustitución parcial del Ti por otros cationes. Para adaptar los métodos de reducción directa a la incorporación de dopantes se necesita partir de partículas de rutilo ya sustituidas, lo que alarga y encarece el proceso.

Los métodos de obtención de fases de óxido de titanio reducidos de forma directa por métodos químicos no abundan en la literatura, lo que da una idea de la dificultad que entraña el proceso. Se han publicado estudios donde se obtienen nanopartículas de composición Ti_3O_5 por medio de síntesis en micelas inversas [33], mediante las que se encapsula el $Ti(OH)_4$ disuelto en el medio acuoso del interior de la micela. Al recubrir la micela con SiO_2 se consigue que la partícula no crezca durante el proceso de calcinación y reducción subsecuente. En otro método, Hasegawa *et al* obtienen monolitos macro y mesoporosos nanotexturizados gracias a un procedimiento de síntesis *sol-gel* utilizando *n*-propóxido de titanio (IV) como precursor y acetilacetato más etilendiamina como agentes gelantes [34], con la intención de utilizarlo como soporte catalítico de nanopartículas de Pt. Por último, cabe destacar aunque se trate de un caso excepcional, el método publicado por Kwon y colaboradores [35] en el que crean nanoestructuras conductoras del sistema Ti_nO_{2n-1} en el seno de matrices semiconductoras de TiO_2 por la acción de la corriente suministrada localmente mediante una punta de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM en inglés).

Los objetivos principales de este trabajo se dirigen al diseño de un método de síntesis directo de nanopartículas de óxidos de titanio reducidos. En concreto, se pretende obtener fases correspondientes a los primeros miembros de la serie homóloga, los más reducidos, para su posible uso como material termoeléctrico o fotocatalizador. Además, tal y como se ha hecho de manera análoga al resto de los métodos de síntesis descritos en este trabajo, se plantea llevar a cabo la incorporación de dopantes como Mn o Cr, que puedan mejorar las propiedades magnéticas, eléctricas y catalíticas de estas fases, y hacerlo de manera que se obtengan en procesos de un solo paso. Igualmente, se realizará la caracterización estructural, morfológica y composicional de las muestras obtenidas con la intención de determinar cómo afectan las distintas variables de la síntesis a estos aspectos. Para concluir se ha realizado una caracterización funcional preliminar de alguno de los compuestos obtenidos.

La ruta de síntesis desarrollada en este trabajo se basa en la publicada por Portehault *et al* [36] y se ha llevado a cabo con una estrecha colaboración con el autor de este trabajo. Los esfuerzos principales para la optimización del método se han dirigido a la sustitución de los precursores organometálicos solubles en disolventes orgánicos por otros solubles en medio acuoso, de manera que la síntesis se encamine a cumplir los requisitos de la denominada química verde y facilitar la incorporación de los dopantes utilizando sus sales como precursores. Esto permite que, controlando minuciosamente las distintas variables de la síntesis, se puedan obtener nanopartículas de morfología controlada de composición $\text{Mn}_x\text{Ti}_{n-x}\text{O}_{2n-1}$ y $\text{Cr}_x\text{Ti}_{n-x}\text{O}_{2n-1}$.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La estrategia de síntesis para las fases sustituidas y sin sustituir se basa en un procedimiento *sol-gel* en el que una disolución que contiene los precursores de la fase deseada se mezclan con un polímero de alto peso molecular como es la polietilenimina ramificada (PEI, MW = 25000 g mol⁻¹). Los precursores quedan confinados en el seno del polímero formándose el gel que se calcina bajo distintas condiciones. El polímero utilizado cumple dos roles de extrema importancia. Por un lado, confina las partículas de TiO₂ que se forman en los primeros tramos de la calcinación y, además, reduce dichas partículas mediante un proceso carbotermal hasta la obtención de la fase buscada. Como se discutirá más adelante, el control del grado de reducción al que se ven sometidas las partículas viene determinado por la temperatura y la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico.

Para la obtención de nanopartículas del sistema Ti_nO_{2n-1} dopadas con Mn y con Cr se siguieron dos procedimientos: uno, basado en precursores solubles en disolventes orgánicos y otro, en base acuosa. Todos los reactivos, excepto que se indique lo contrario, fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, con pureza 99.99 % y se utilizaron de la misma manera en que fueron suministrados.

Para la síntesis basada en derivados alcóxidos, en una preparación típica de una muestra sin sustituir, se disuelven 10 g de butóxido de titanio (IV) (Ti(OBut)₄, 9.2 ml ó 29.4 mmol) en 3.2 g de etanol anhidro. Esta disolución se mezcla con 6 g PEI (0.24 mmol) hasta homogeneización completa utilizando un vortex. Debido a la elevada viscosidad del polímero, suele ser necesario calentar la mezcla durante el proceso para favorecer la fluidificación del mismo. Durante este proceso no se deben superar los 60 °C, para no provocar la hidrólisis del precursor. Este paso es de suma importancia para que el método sea reproducible: una mala homogeneización del gel conlleva una mayor polidispersidad del producto final y la reducción incontrolada de la muestra. Una vez conseguida la mezcla homogénea de los precursores en el seno del polímero, se obtiene un gel amarillo translúcido. A continuación, el gel se madura a 80 °C durante tres días para eliminar el disolvente, recuperándose un gel muy viscoso y con color amarillo más intenso que antes de la maduración.

La síntesis en base agua sigue las líneas generales del procedimiento anterior salvo con algunas excepciones. El precursor de Ti(IV) utilizado en este caso es el bis(amonio lactato) dihidróxido de titanio (IV) (en adelante para simplificar Ti(Lac)) que se comercializa ya disuelto en agua con una concentración del 50 %

en masa. En este caso se mezclan directamente 21 ml (35 mmol) de esta disolución con los 6 g de PEI para obtener el gel que se madura en la estufa siguiendo un procedimiento similar al explicado arriba. Los geles maduros tienen un color amarillo más intenso que en el caso anterior (figura 4.7).

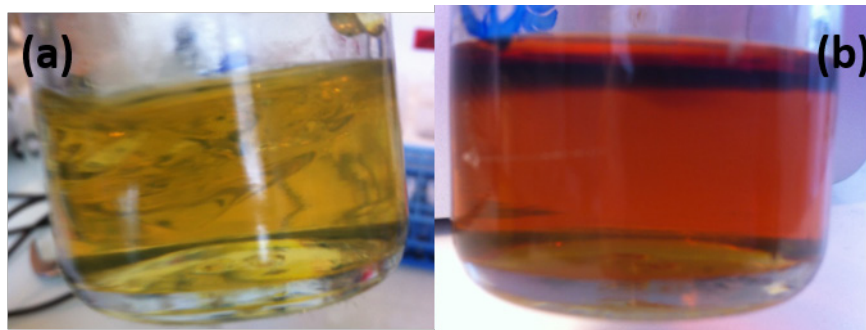


Figura 4.7 Fotografías de los geles en base agua. (a) Gel maduro que contiene solamente $Ti(Lac)$ y (b) Gel maduro que contiene $MnCl_2$ y $Ti(Lac)$

En los ensayos que se realizaron para la obtención de muestras sustituidas con Mn y con Cr se utilizó cloruro de manganeso (II) ($MnCl_2$), nitrato de manganeso (II) tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) y metóxido de manganeso (II) (excepto en la síntesis en medio acuoso, $Mn(OCH_3)_2$) en el caso de las sustituciones de Mn y $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ en las sustituciones de Cr. El procedimiento ha de modificarse muy levemente, basta con disolver los precursores de Ti(IV) y Mn o Cr en etanol anhidro en la proporción deseada para el caso de la síntesis con alcóxidos. En la síntesis en base agua se disuelven los precursores en la solución de $Ti(Lac)$. Al hacer esto, el gel resultante es naranja translúcido en el caso de los dopajes con Mn y verde oscuro opaco en el caso del Cr. Los colores de los geles serán importantes a la hora de determinar el grado de homogeneización alcanzado en cada muestra.

Una vez obtenido el gel maduro, se calcina una porción de éste a $1025\text{ }^{\circ}C$ durante 4 h, con una rampa de calentamiento de $5^{\circ}Cmin^{-1}$ bajo corriente de un gas inerte. La configuración del horno es otro punto clave de la síntesis y se diseñó *ad hoc* (figura 4.8) para este proceso. Se trata de un horno tubular vertical tipo pozo, es decir, con el extremo inferior ciego. El tubo de cuarzo interior también está cerrado en su parte inferior. La porción de gel que se desea tratar se deposita en la parte inferior del tubo mientras que en la parte superior se ensambla una cabeza de frasco



Figura 4.8 Horno tubular vertical tipo pozo utilizado para el tratamiento térmico del gel



Figura 4.9 Diseño del tubo del horno en el que se realiza el

tratamiento térmico

lavador (a partir de ahora cabeza del tubo) con el vástago recortado para que quede a unos pocos centímetros del esmerilado de la boca. A la oliva correspondiente al vástago de la cabeza del tubo se conecta la corriente de gas inerte (se utilizaron N_2 y Ar). La otra oliva de la cabeza del tubo actuará de punto de salida de gases por lo que se conecta a una serie de frascos lavadores con etanol y silicona para que los compuestos volátiles queden atrapados y no se liberen a la atmósfera (figura 4.9). La misión de esta corriente de gas inerte es confinar la atmósfera reductora que se genera en la calcinación del gel en la parte inferior del tubo para que esté en contacto con la muestra durante todo el tratamiento. Para ello es necesario ajustar el caudal y la presión de gas para que sea lo suficientemente intensa para que se produzca el confinamiento, pero sin desplazarla.

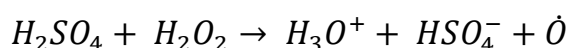
Como resultado del tratamiento se obtiene un sólido negro azulado muy poroso (figura 4.10) con una superficie específica, obtenida por BET, de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Se trata, como se discutirá más adelante, de un nanocomposite formado por partículas de óxido de titanio reducido embebidas en una matriz de carbono amorfo ($Ti_nO_{2n-1}-C$). Con el fin de liberar las partículas atrapadas en esta matriz se ensayaron distintos procedimientos para la eliminación selectiva de la misma. En primer lugar, se probó la posibilidad de digerir por métodos químicos el recubrimiento de carbono amorfo. Para ello, se utilizó en primera estancia una mezcla $H_2SO_4:H_2O_2$, en proporción molar 3:1, denominada disolución piraña ácida. Es importante mencionar que no se debe exceder esta relación entre ácido sulfúrico y agua oxigenada ya que puede ser explosiva. Se realizaron distintos experimentos variando la relación piraña muestra, la temperatura de digestión y digestiones sucesivas para encontrar las mejores condiciones. El proceso de digestión consiste en la dispersión de 250 mg de muestra en bruto en 15 ml de H_2SO_4 en un contenedor de borosilicato con tapa roscada. A esta dispersión y bajo agitación suave, se añaden 5 ml de H_2O_2 en pequeñas porciones para evitar proyecciones. La reacción es fuertemente exotérmica y la mezcla alcanza temperaturas elevadas. Con la intención de disminuir ligeramente la agresividad del medio se realizaron varios ensayos utilizando un baño de hielo para disminuir la temperatura del sistema. Una



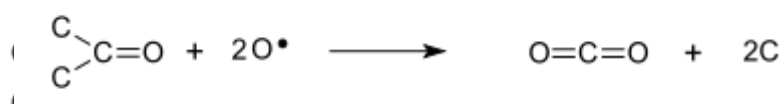
Figura 4.10 Aspecto de la muestra en bruto después del tratamiento térmico

vez transcurridas dos horas, se centrifuga el polvo obtenido a 21000 rpm, se desecha el sobrenadante y se lava la muestra con agua destilada repetidas veces hasta pH neutro.

La reacción que tiene lugar durante la digestión comienza con la formación de oxígeno radical libre [37]:



Este oxígeno es el que reacciona con los enlaces C-C oxidando la matriz a CO₂:



El segundo procedimiento de digestión consiste en utilizar piraña básica en lugar de la disolución anterior. Esta disolución oxidante se forma por la mezcla de NH₄OH:H₂O₂ y el mecanismo de digestión es similar al anterior. La única diferencia con respecto a la piraña ácida es que esta reacción no es espontánea a temperatura ambiente y hay que calentar la muestra a 60 °C para que dé comienzo la digestión. En el caso de la disolución piraña básica se optimizó también la proporción entre el amoníaco y el agua oxigenada.

Por último, se intentó también eliminar la matriz de carbono amorfo por combustión. Basándonos en procedimientos similares a los aplicados para la purificación de nanodiamantes obtenidos por detonación [38], se quema la muestra a 420 °C en O₂ y aire. El análisis termogravimétrico (ATG) proporciona la temperatura adecuada para realizar el tratamiento térmico (figura 4.11). En el gráfico donde se representan los resultados de ATG se observa, después de la pérdida de agua adsorbida en superficie y en el interior de los poros del nanocomposite, un descenso brusco de la masa de la muestra que se atribuye a la eliminación de la matriz de carbono amorfo. Este descenso de masa coincide con una liberación de energía (curva DTA) y un pico de temperatura asociado a la combustión de la matriz.

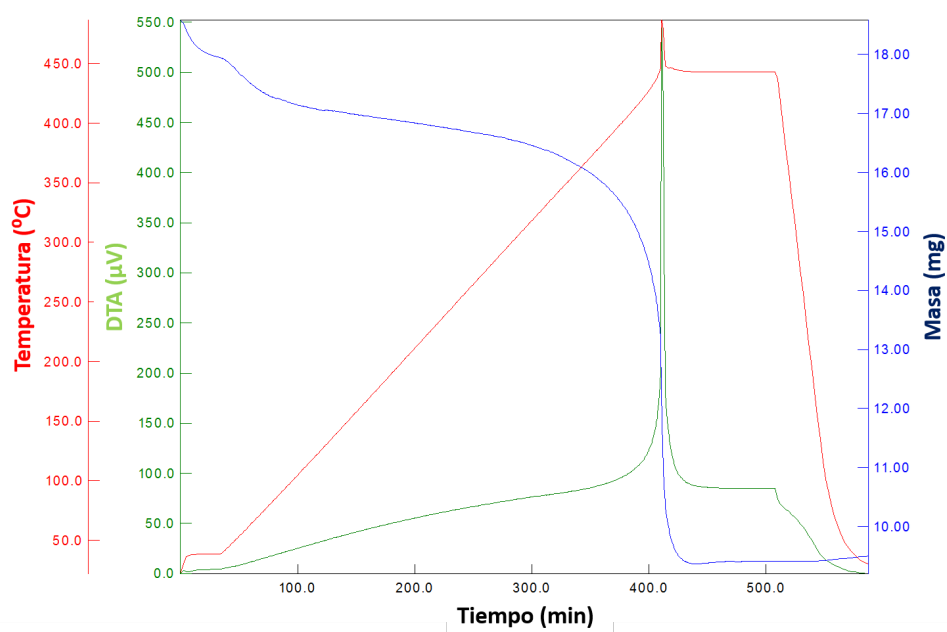


Figura 4.11 Análisis termogravimétrico típico de un nanocomposite $Ti_nO_{2n-1}-C$. En azul se representa la pérdida de masa, en rojo la variación la temperatura y en verde la energía del sistema.

3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y COMPOSICIONAL

De manera análoga al resto de los capítulos, esta sección de caracterización estructural y composicional se apoya principalmente en los resultados obtenidos por difracción de rayos X y microscopía electrónica y técnicas de análisis composicional asociadas.

3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de los productos obtenidos en los distintos procedimientos de síntesis realizados se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. En esta sección se discutirá cómo afectan determinadas variaciones en los parámetros de síntesis en la fase obtenida como producto final.

3.1.1 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ libre de dopantes

Comenzando con el estudio de las muestras sin dopar, en la figura 4.12 se representa el diagrama de difracción de rayos X de una muestra obtenida por la síntesis en base acuosa, es decir utilizando TiLac como precursor de titanio (IV), de acuerdo con las condiciones descritas en la sección 2 y utilizando N_2 como corriente de gas inerte. Los máximos de difracción presentes sugieren la presencia de dos fases. La fase principal puede indexarse como Ti_4O_7 (ICSD 48129) de simetría triclínica con grupo espacial A-1 y parámetros de celda $a = 0.5593$ nm, $b = 0.7125$ nm, $c = 1.246$ nm, $\alpha = 95.02^\circ$, $\beta = 95.21^\circ$, $\gamma = 108.73^\circ$. Como fase adicional se obtienen oxinitruros de titanio (TiN_xO_y) de estequiometría variable pero de

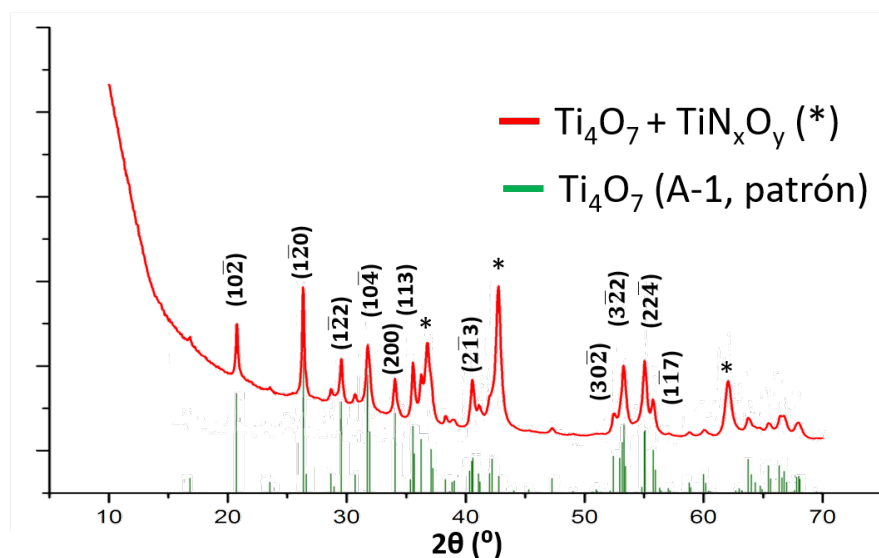


Figura 4.12 Diagrama de difracción de rayos X del producto de la síntesis en base acuosa a 1025°C y N_2 como corriente de gas inerte. Los índices de Miller corresponden a las familias de planos de la fase Ti_4O_7 (A-1). Se marcan con asteriscos los máximos de la fase secundaria TiN_xO_y .

bajo contenido en oxígeno ($y < 0.1$). Los máximos correspondientes a estos compuestos se marcan con asteriscos en el difractograma. La identificación estructural por difracción de rayos X con fuente de emisión de cobre no permite diferenciar entre los distintos politipos de la fase Ti_4O_7 . Como ya se adelantó en la descripción del método de síntesis, las partículas obtenidas se encuentran atrapadas en el interior de una matriz de carbono amorfo y esto, unido al pequeño tamaño de partícula que sugieren unos máximos tan anchos como los presentes en el difractograma, dificultan un análisis estructural más profundo.

Por otra parte, en la figura 4.13 se han representado conjuntamente los diagramas de difracción de rayos X de los productos obtenidos en un ensayo que reproduce las condiciones publicadas por Portehault *et al* [36] y las fases obtenidas siguiendo la ruta de síntesis que utiliza TiLac como precursor de titanio (IV). En ambos casos, se partió de un gel con la misma relación molar Ti:PEI (183:1), la misma masa de polímero (6 g), la misma temperatura de calcinación (1025 °C) y se utilizó el mismo gas inerte (N_2). Los diagramas de DRX permiten extraer ciertas conclusiones. En ambos procesos sintéticos se obtiene, teniendo en cuenta las incertidumbres antes mencionadas, el mismo término de la serie homóloga de los óxidos de titanio reducidos, pero se pueden observar ciertas diferencias en la intensidad y anchura de los máximos de difracción. Los resultados de DRX sugieren un menor tamaño, o menor grado de cristalinidad, en las muestras obtenidas mediante precursores alcóxidos. La relación de intensidades del patrón y de la fase obtenida parece mantenerse en ambos

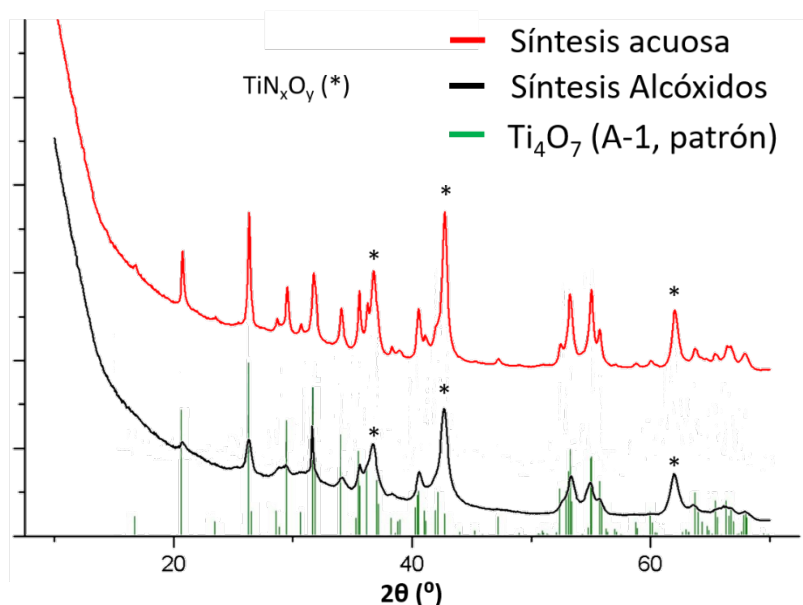


Figura 4.13 Patrones de difracción de rayos x de los productos obtenidos mediante las síntesis en base acuosa (en rojo) y utilizando alcóxidos de titanio (IV) como precursores (en negro). Los máximos señalados con asteriscos corresponden a los oxinitruros de titanio obtenidos como impurezas y las líneas verdes representan los máximos de la fase Ti_4O_7 utilizada como patrón.

métodos. Esto, unido a que no se observan reflexiones sensiblemente más anchas que otras, puede sugerir que no existe una anisotropía morfológica muy marcada. Por tanto, se puede concluir que de acuerdo con los resultados de DRX, la utilización de bis(amonio lactato) dihidróxido de titanio (IV) como precursor no parece afectar a la naturaleza de la fase final obtenida. En este caso, el factor clave para obtener resultados reproducibles libres de otras fases secundarias como rutilo, anatasa o mezcla de términos de la serie Ti_nO_{2n-1} (los diagramas de DRX correspondientes a estas situaciones no se han incluido en la tesis) es la correcta homogeneización del gel antes del tratamiento térmico.

Sin embargo, la variación de las condiciones del tratamiento provoca un cambio apreciable del resultado de la síntesis. La temperatura final y el valor de la pendiente de la rampa de calentamiento son algunos de los factores determinantes del grado de reducción de la fase obtenida. Por ejemplo (ver figura 4.14), cuando la temperatura final de la calcinación es 925 °C, la fase mayoritaria obtenida es el término Ti_8O_{15} (ICSD

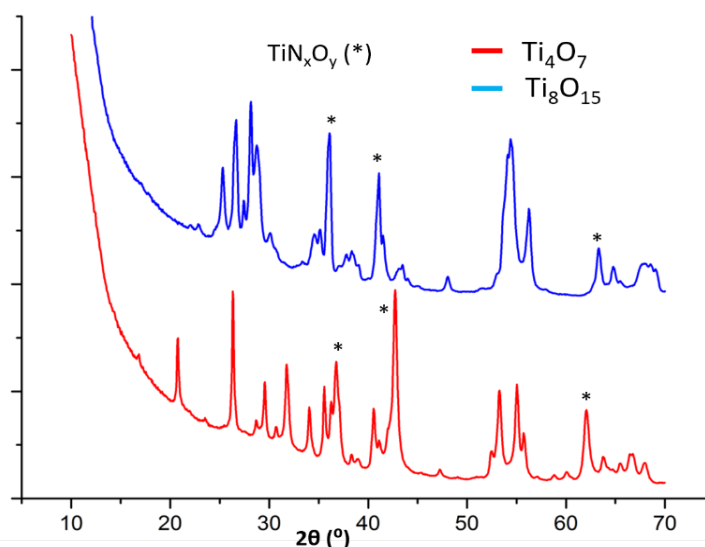


Figura 4.14 Comparativa de los difractogramas obtenidos a 925 °C (azul) y a 1025 °C (rojo). En el primero de ellos la fase mayoritaria es Ti_8O_{15} aunque también aparecen máximos de otros términos. En el segundo todos los máximos de la fase principal se pueden asignar a la fase A-1 Ti_4O_7 . En ambos casos se obtiene como impureza TiN_xO_y con distinta estequiometría para cada caso.

9041. $a = 0.557(3)$ nm, $b = 0.71(2)$ nm, $c = 3.746(3)$ nm, $\alpha = 97.2(2)^\circ$, $\beta = 128.8(4)^\circ$, $\gamma = 109.6(5)^\circ$). En este caso, aparecen reflexiones de muy baja intensidad que pueden identificarse con otros miembros de la serie como Ti_4O_7 o Ti_5O_9 . Se observa la presencia de TiN_xO_y como impureza en los dos ensayos, pero la estequiometría de los mismos varía sustancialmente de uno a otro, siendo el contenido en oxígeno mayor en el ensayo a menor temperatura (diagrama de DRX azul). En el tratamiento realizado a menor temperatura, los oxinitruros obtenidos parecen tener menor contenido en nitrógeno que en el caso de la síntesis a 1025 °C. No se consiguió estabilizar exclusivamente un miembro concreto de la serie homóloga, a excepción del caso anterior a 1025 °C, sin detectar la presencia de máximos de otros términos. Por esto, se adoptó la temperatura de 1025 °C como la óptima para la obtención de nanopartículas de

óxidos de titanio reducidos monofásicos. Se obtuvieron resultados similares al utilizar rampas de calentamiento con pendientes mayores a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Hasta ahora, se ha mencionado la presencia de TiN_xO_y como impureza, pero no se han comentado las causas de su aparición ni se ha propuesto la manera de evitar que aparezcan o eliminarlos selectivamente de la muestra una vez producidos. La fuente de nitrógeno para la formación de estas especies puede provenir de dos compuestos: los grupos imino del polímero o el N_2 utilizado como corriente de gas inerte. Pese a que se considere al N_2 como un gas inerte, su reactividad es significativa a altas temperaturas [39]. Como se discutirá más adelante (figura 4.17), al sustituir N_2 por Ar como corriente de gas, la intensidad de los máximos asociados a las fases de oxinitruros baja dramáticamente pero éstos no desaparecen completamente. Esto indica que un porcentaje del nitrógeno de los grupos imino del polímero también pasa a formar parte de estas fases secundarias durante el proceso de calcinación. La cantidad de PEI utilizada en la síntesis, 6 g en todos los ensayos, es la óptima para minimizar la cantidad de TiN_xO_y , manteniendo un confinamiento de las partículas y un grado de reducción adecuado. La manera más eficaz de minimizar la presencia de esta fase secundaria consiste en interrumpir la corriente de gas durante el proceso de enfriamiento de la muestra tras el tratamiento térmico (figura 2.15). De esta manera se disminuye la presión parcial de gas y se favorece que esta impureza revierta a un óxido de titanio amorfo [40]. De todas formas, no siempre que se realiza este tratamiento se consigue un efecto tan marcado como en el caso mostrado aquí. Hay que volver a destacar la importancia de la homogeneización del gel ya que disminuye enormemente la presencia de esta impureza.

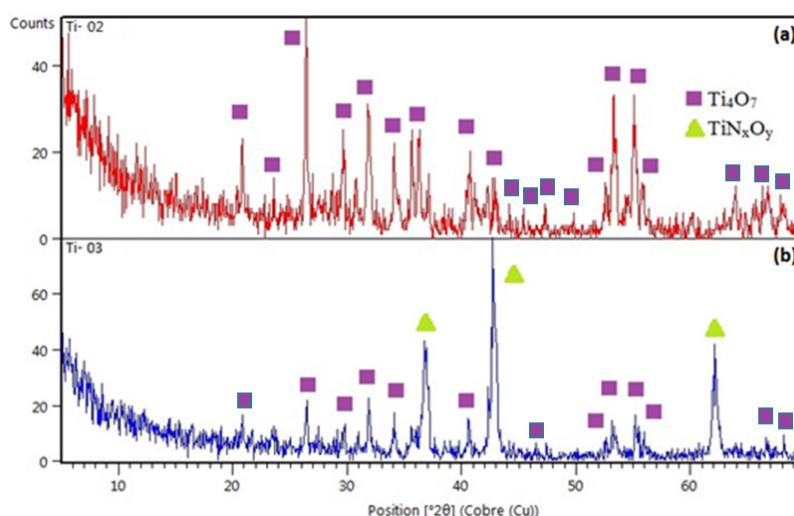


Figura 4.15 Difractogramas de (a) muestra sintetizada según el método en base acuosa sin corriente de N_2 durante el enfriamiento y (b) otra muestra del mismo gel que en el anterior pero donde se mantuvo la corriente de N_2 durante todo el enfriamiento.

La influencia de la corriente de gas inerte no se limita la presencia o no de oxinitruros como fase secundaria. Como se dijo en la descripción del método experimental, la misión principal de la misma es confinar la atmósfera reductora producida por la calcinación del gel. La figura 4.16 muestra un diagrama de DRX del producto de la

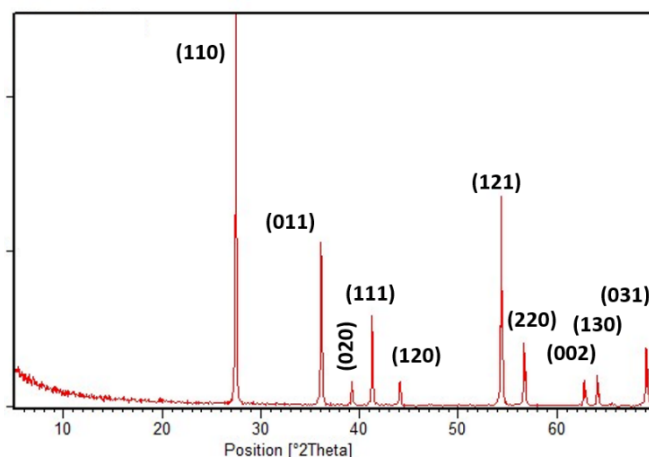


Figura 4.16 Difractograma de una muestra calcinada en ausencia de corriente de gas inerte. Todos los máximos corresponden a una fase rutilo

calcinación de un gel en ausencia de corriente de gas por la parte superior del tubo del horno. Todos los máximos presentes se pueden asignar a una fase rutilo (ICSD 9161). Esto apoyaría nuestra hipótesis inicial de que las partículas de fases de Magnèli se obtienen por reducción carbotermal *in situ* del rutilo formado en las primeras etapas del tratamiento. Además de obtenerse una muestra sin reducir, la presencia de O_2 provoca que la matriz se queme, eliminándose el medio confinado donde deberían crecer las partículas. El tamaño de partícula aproximado en estas condiciones, al aplicar la fórmula de Scherrer, es 500 nm.

Al utilizar Ar como gas inerte, la atmósfera reductora atrapada en el final ciego del tubo del horno actúa más eficazmente y se obtiene una fase más reducida que en el caso del N_2 (figura 4.17). En este caso, todos los máximos de difracción de la fase principal se pueden identificar con la fase $\alpha-Ti_3O_5$ monoclinica con grupo espacial C2/m (ICDD 04-007-6635) y parámetros de celda: $a = 9.8261 \text{ \AA}$, $b = 3.7894 \text{ \AA}$, $c = 9.9694 \text{ \AA}$, $\beta = 91.258^\circ$. Se observan, además, dos máximos correspondientes a la impureza de oxinitruro de titanio (señalados con flechas en el diagrama de DRX). Cabe señalar la baja intensidad de los mismos debido a que todo el nitrógeno disponible para la formación de estos compuestos proviene exclusivamente del polímero. Según Grey *et al*, esta fase se obtiene por reducción de TiO_2 a 1200°C en corriente de H_2 [41]. Mediante este método de síntesis se ha conseguido disminuir la temperatura a la que se estabiliza esta fase en casi 200°C . Como se comentó en la introducción de este capítulo, esta fase no es un término de la serie Ti_nO_{2n-1} , si no que su estructura puede definirse como del tipo anasovita con una distorsión monoclinica. Todos los ensayos realizados en estas condiciones condujeron al mismo resultado, por lo que parece que los politipos γ y δ , que sí contienen planos CS, no deben ser estables en las condiciones de síntesis. En este caso, los máximos de difracción parecen menos anchos que en el

caso de las muestras obtenidas con N_2 como corriente de gas inerte. Este hecho sugiere un mayor tamaño de partícula que en el caso de las muestras de Ti_4O_7 .

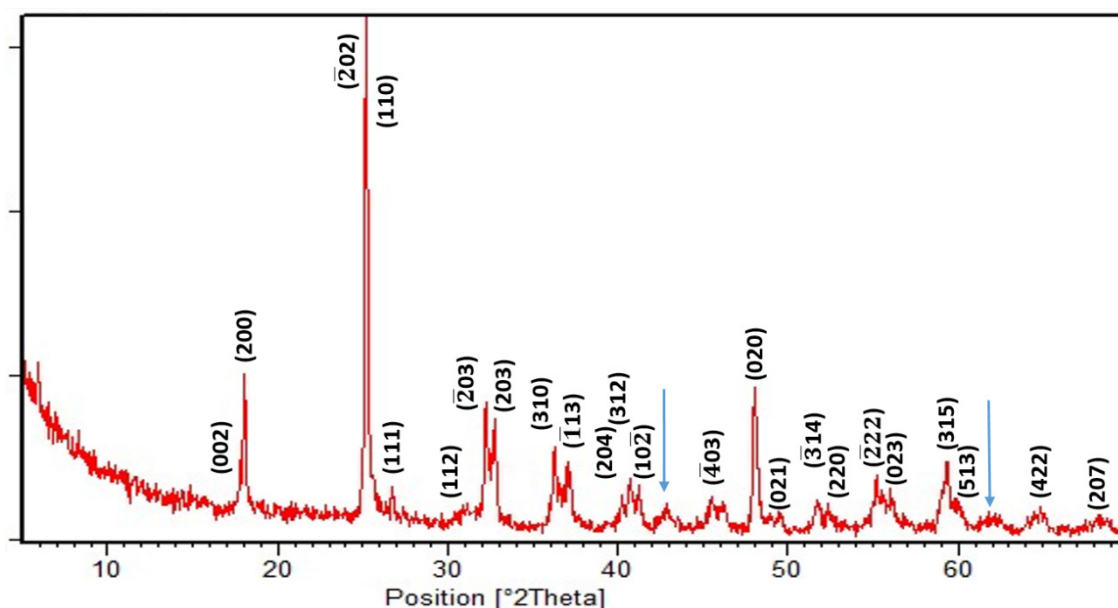


Figura 4.17 Diagrama de DRX de una muestra sintetizada por el método en base acuosa a 1025 °C y utilizando Ar como corriente de gas inerte. Los índices de Miller asignados a las reflexiones pertenecen a una fase α - Ti_3O_5 con grupo espacial C2/m (ICDD 04-007-6635)

3.1.2 Ti_nO_{2n-1} dopado con Mn o Cr

Una vez establecidas las condiciones para la obtención de dos fases de óxidos de titanio reducidos, uno con estructura CS (Ti_4O_7) y otro, el α - Ti_3O_5 , libres de

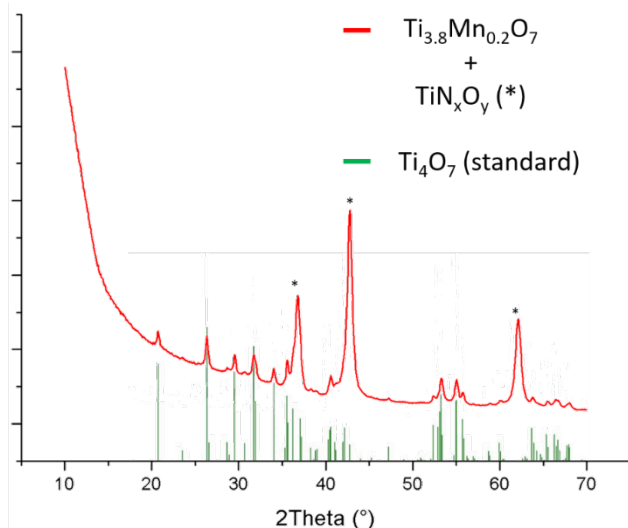


Figura 4.18 Difractograma de una fase de composición nominal $Ti_{3.8}Mn_{0.2}O_7$ sintetizada según el método de alcóxidos a 1025 °C y utilizando N_2 como gas inerte y $Mn(OCH_3)_2$ como precursor de Mn. El patrón de la fase Ti_4O_7 (ICSD 48129) se representa como líneas verdes. Los máximos marcados con asteriscos pertenecen a la fase secundaria TiN_xO_y ($y < 0.1$)

dopantes, se comenzaron los ensayos para la incorporación de Mn y Cr como dopantes en estas fases. En el primer caso se adaptó tanto el método de síntesis por alcóxidos como la síntesis en base acuosa para la incorporación de Mn. Según trabajos previos no se detectan cambios estructurales significativos hasta porcentajes de sustitución del 15 % [30], por lo que se ensayaron composiciones por debajo de este límite, en concreto 5 y 10 %. Como precursores de Mn se probaron $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Mn(OCH_3)_2$. Como era de esperar,

el precursor que mejores resultados dio en la síntesis por medio de alcóxidos fue el dimetóxido. El diagrama de DRX de la figura 4.18 corresponde a una muestra de composición nominal $\text{Ti}_{3.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_7$, realizada según la estrategia de síntesis que utiliza derivados alcóxidos de titanio a $1025\text{ }^\circ\text{C}$ y utilizando N_2 como corriente de gas inerte. Como se puede observar al comparar con el patrón de la fase Ti_4O_7 que se obtenía bajo estas condiciones en la muestras sin dopar, la fase principal no presenta desviaciones significativas respecto a la correspondiente sin dopar. Los máximos de difracción de la fase secundaria TiN_xO_y ($y < 0.1$) vuelven a estar presentes debido a que se utilizó N_2 y a que la solución de cortar la corriente en el enfriamiento no se halló hasta después de hacer todos estos ensayos. No se detecta ninguna reflexión adicional por lo que en principio se descarta la presencia de otras fases secundarias que puedan contener el manganeso añadido. Resultados similares a éste se obtuvieron para porcentajes de dopado del 10 %. Los otros dos precursores no tienen la suficiente solubilidad en etanol anhidro y no se consigue una homogeneización satisfactoria del gel, por lo que se produjo una mala encapsulación de las partículas aumentando la polidispersidad de la muestra y provocando una reducción ineficiente y la aparición de impurezas rutilo y mezcla de términos de la serie homóloga.

En el caso de la síntesis en base acuosa, sólo pudieron utilizarse el nitrato y el cloruro de Mn(II) . Pese a la menor solubilidad del cloruro de manganeso en la disolución de TiLac , los resultados obtenidos con este precursor fueron

sensiblemente mejores que con el nitrato. Al utilizar este último se detectó, para cualquier composición, la segregación de óxidos de manganeso. Sin embargo, la utilización del cloruro provoca un ensanchamiento significativo de los máximos de difracción de la fase principal (figura 4.19). Otro cambio significativo observado en todos los intentos realizados es que la fase secundaria obtenida es un oxihidróxido con un contenido en oxígeno sensiblemente mayor al correspondiente al resto de los ensayos. En este caso, la

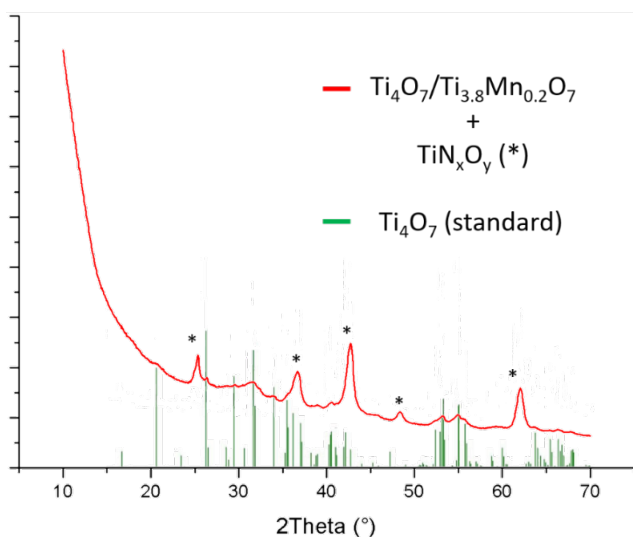


Figura 4.19 Difractograma de una fase de composición nominal $\text{Ti}_{3.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_7$ obtenida mediante la síntesis en base acuosa a $1025\text{ }^\circ\text{C}$ y utilizando N_2 como gas inerte y MnCl_2 como precursor de Mn . El patrón de la fase Ti_4O_7 (ICSD 48129) se representa como líneas verdes. Los máximos marcados con asteriscos pertenecen a la fase secundaria $\text{TiN}_{0.34}\text{O}_{74}$.

estequiometría del compuesto debe ser próxima a $\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$. Este mayor contenido en oxígeno produce un descenso en la simetría del oxinitruro respecto al resto de las fases secundarias obtenidas en los experimentos anteriores. La fase secundaria pasa de simetría cúbica ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) a monoclinica (A-1) [42], provocando la aparición de las reflexiones adicionales que aparecen en este caso. El descenso en el tamaño de partícula sugerido por el ensanchamiento de los máximos de difracción de la fase principal se pondrá de manifiesto en el estudio de las muestras por microscopía electrónica. Mientras tanto, es importante comentar que este mismo efecto se detecta si se prepara una muestra libre de dopantes, pero a la que se añade una pequeña porción de NaCl a la mezcla del gel equivalente a la cantidad de cloruros añadidos con el dopante. Esto quiere decir que la presencia de iones Cl^- influye, de alguna manera, en el grado de entrecruzamiento del gel provocando que las partículas que crecerán en su interior se vean más eficazmente confinadas. Como también se verá más adelante, este cambio en el tamaño de partícula se ve acompañado por un cambio en la morfología de las mismas.

Al utilizar argón como gas inerte e incorporando un 5 % de MnCl_2 en el gel, se consiguen resultados equiparables a los descritos anteriormente para el N_2 , con la diferencia de que la fase principal obtenida es $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (C2/m), de acuerdo con los experimentos realizado en fases libres de dopante (figura 4.17). En este caso no se observa un aumento en la anchura de los máximos en el diagrama de DRX de la muestra dopada, de manera que la presencia de Cl^- en el medio no parece afectar en la misma medida que en el caso de la obtención de partículas de Ti_4O_7 . Para porcentajes de sustitución por debajo del 10 %, tampoco se observan cambios estructurales ni aparición de fases secundarias que contengan el Mn añadido. Estos resultados concuerdan con estudios previos en síntesis del sistema $\text{MnO-TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3$, en los que se estabiliza este mismo politipo al incorporar manganeso en óxidos de titanio reducidos [43]. De nuevo, se reduce la temperatura de síntesis (en casi 200 °C) respecto a la temperatura a la que se estabiliza esta fase en muestras masivas. Como en el caso de las muestras puras, los máximos correspondientes a los oxinitruros de titanio obtenidos como impureza poseen baja intensidad o desaparecen debido a la falta de disponibilidad de nitrógeno en el sistema.

Los ensayos dirigidos a la incorporación de cromo como dopante en estos sistemas se realizaron exclusivamente siguiendo el método de síntesis en base acuosa y utilizando $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Cr. Esto se hizo buscando aprovechar la influencia positiva que parecían tener los Cl^- sobre el producto final

de la síntesis. La dificultad principal de esta vía consiste en que el gel formado es de color verde oscuro opaco, lo que complica enormemente saber cuándo se alcanza el punto óptimo de homogeneización. Esto repercute negativamente en la reproducibilidad del método, ya que se obtuvieron mezclas de fases y segregación de óxidos de cromo en muchos de los intentos que se llevaron a cabo. En la figura 4.20 se recoge el diagrama de DRX de una muestra de composición nominal $\text{Ti}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_7$, tratada a 1025 °C en corriente de N_2 . Pese al ruido debido a la baja intensidad de todos los máximos, estos se pueden seguir identificando con la fase Ti_4O_7 (A-1) que se obtenía bajo estas condiciones en las muestras libres de dopantes. En este caso no se observa segregación de ninguna otra fase, aparte del TiN_xO_y ($y < 0.1$).

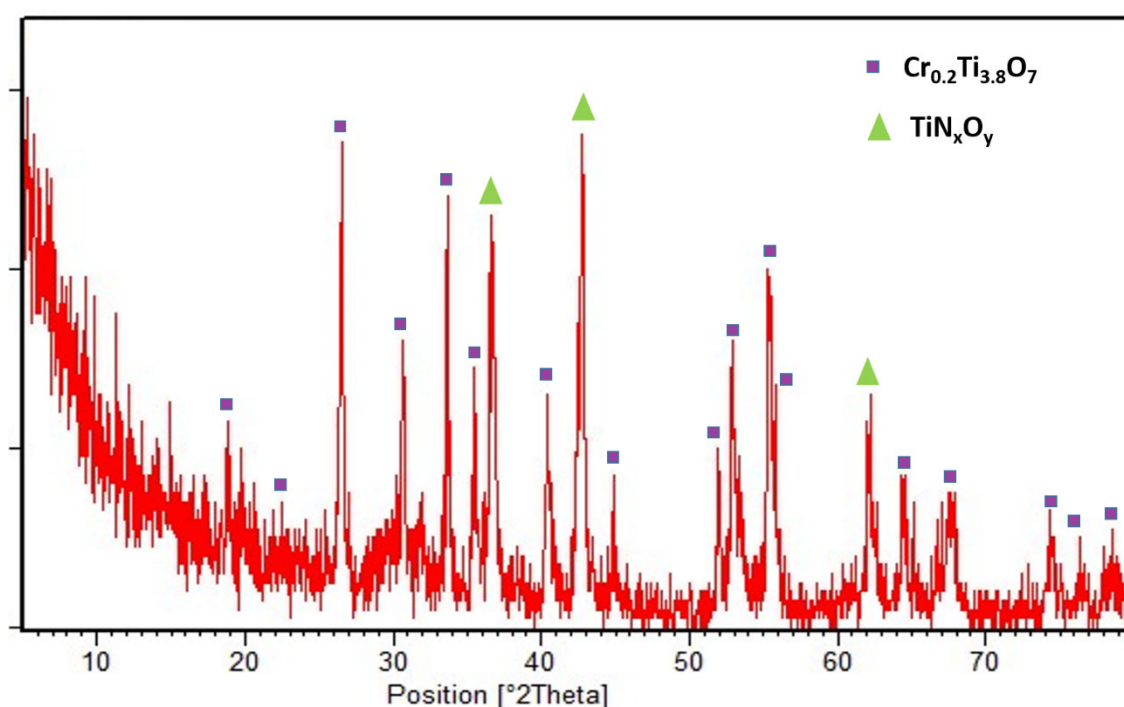


Figura 4.20 Difractograma de una muestra de composición nominal $\text{Ti}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_7$ sintetizada a 1025 °C bajo corriente de N_2 siguiendo el método de síntesis en base acuosa y utilizando $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor. Los cuadrados morados señalan las reflexiones identificadas con la fase Ti_4O_7 (A-1) y los triángulos verdes marcan las reflexiones de la impureza TiN_xO_y ($y < 0.1$).

3.1.3 Eliminación de la matriz de carbono amorfo

Llegados a este punto, conviene recordar que, de acuerdo con la bibliografía y los resultados obtenidos por microscopia electrónica, que se mostrarán más adelante (Sección 3.2.1), todos los productos de los métodos de síntesis seguidos hasta ahora por DRX se tratan de nanocomposites de las partículas de composición $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 3$ y 4), embebidos en el seno de una matriz de carbono amorfo. Obviamente, el único efecto observable por difracción de rayos X de la matriz es la disminución de la relación de la intensidad de los máximos de difracción respecto al fondo, aumentando el ruido presente en los diagramas de

DRX. De este modo, el siguiente paso para la obtención de partículas libres consistió en la destrucción de dicha matriz. En la sección 2 se describen los tres métodos utilizados para intentar conseguirlo: digestión con disolución piraña ácida, digestión con disolución piraña básica y combustión de la matriz.

En el caso de la digestión con disolución piraña ácida en proporción 3:1 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$) se realizó una serie de experimentos introduciendo diferentes variaciones para intentar encontrar las condiciones óptimas de digestión. Las condiciones de

Tabla 4.1 Condiciones experimentales para la optimización de la digestión de la matriz con disolución

Experimento 1	250 mg muestra + 20 mL piraña
Experimento 2	250 mg muestra + (20 mL piraña) x2
Experimento 3	250 mg muestra + 40 mL piraña
Experimento 4	450 mg muestra + 20 mL piraña

estos experimentos se recogen en la tabla 4.1. Cada uno de estos experimentos se llevó a cabo por duplicado. Uno de ellos, se realizó dejando que se alcancen las altas temperaturas propias de mezclar los distintos componentes de la disolución con la muestra. El otro, se hizo sumergiendo el frasco donde se realiza la digestión en un baño de hielo durante todo el proceso que dura la reacción para controlar la temperatura.

El estudio mediante DRX indica que el resultado de todos estos procesos es muy similar en la muestra sin dopar y en las muestras dopadas con Mn o Cr. Para ilustrar los cambios que se producen en los datos de DRX de las muestras al ser tratadas con disolución piraña, se ha elegido una muestra dopada con Mn en un 5 %, pero el comportamiento es extensible a todas las demás muestras. En la figura 4.21 se muestra el diagrama de DRX antes y después de la digestión de una fase de composición nominal $\text{Ti}_{3.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_7$, que como se comentó anteriormente presenta una fase secundaria más oxigenada de lo habitual que en otras muestras ($\text{TiO}_{0.34}\text{N}_{0.74}$). Se ha mantenido la escala en el eje de ordenadas para resaltar el cambio significativo de intensidad de los máximos asociados a esta impureza después de la digestión. Como resultado de este efecto, las muestras con menor proporción de fase secundaria que la recogida en la figura 2.21, pueden verse libres de impurezas tras la digestión. Los efectos sobre la matriz de carbono amorfo y sobre la morfología de las partículas sólo podrán determinarse mediante microscopía electrónica.

Los experimentos de digestión de la matriz utilizando una disolución piraña básica se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que en el caso anterior, con la salvedad de que la temperatura a la que se realizaron es constante, ya que la

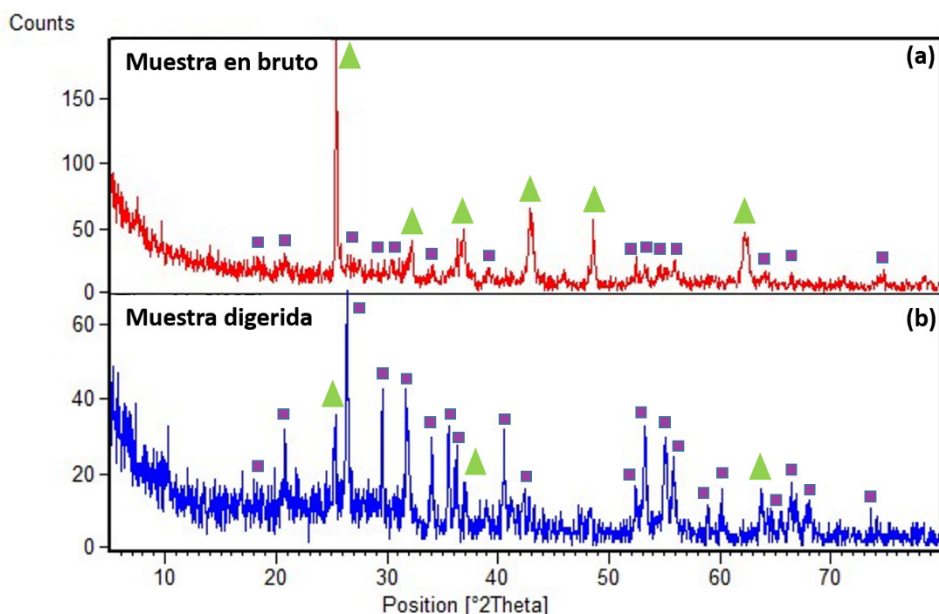


Figura 4.21 Comparativa de los difractogramas de una muestra de composición $Ti_{3.8}Mn_{0.2}O_7$ antes (a) y después (b) de someterla a la digestión ácida con disolución piraña. Los cuadrados morados señalan las reflexiones de la fase Ti_4O_7 y los triángulos verdes los de la impureza $TiO_{0.34}N_{0.74}$.

reacción de digestión no es espontánea a temperatura ambiente y se debe calentar a 60 °C para que dé comienzo. Tampoco existe la limitación en la proporción $NH_3:H_2O_2$ que existía en la digestión ácida, por lo que se ensayaron también disoluciones con mayores proporciones de agua oxigenada. En los experimentos con piraña básica en proporción 3:1 no se observa ningún cambio en el aspecto de los diagramas de DRX antes y después de la digestión, ni en los máximos asignados a la fase de las partículas ni a los de la fase secundaria. Como se verá más adelante, la matriz de carbono tampoco se veía afectada por la disolución, así que se decidió probar a aumentar el poder oxidante de la misma incrementando la proporción de peróxido de hidrógeno a 3:2. En este caso, toda la muestra se ve atacada por la disolución, obteniéndose el diagrama de DRX característico de un compuesto amorfo (figura 4.22).

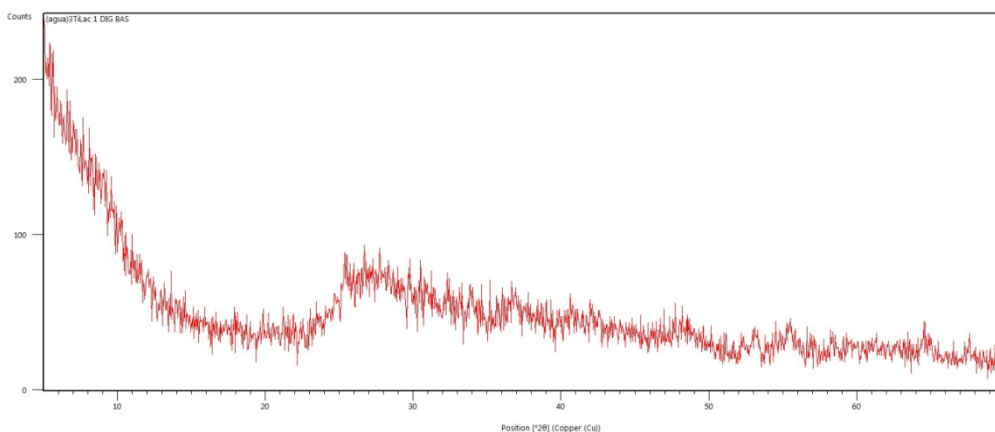


Figura 4.22 Producto de la digestión con piraña básica.

Por último, se intentó eliminar la matriz de carbono de manera selectiva mediante tratamiento térmico a 420 °C en aire, con una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹. Este tratamiento se ensayó solamente en muestras libres de fase secundaria TiN_xO_y, por lo que no se ha evaluado el efecto que tiene sobre ella. Se ha realizado un pequeño número de ensayos aplicando esta técnica de combustión de la matriz, obteniéndose distintos resultados en función de la muestra sobre la que se realiza el tratamiento. En la mayoría de las ocasiones no se observan cambios en los diagramas de DRX de las muestras utilizadas, lo que parece indicar que la estructura media de la muestra no se ve afectada. En cambio, algunas muestras equivalentes a las anteriores sí que parecen reoxidarse en cierta medida, provocando la aparición de máximos atribuibles al rutilo. El ajuste de los parámetros de la combustión de la matriz sigue en proceso de desarrollo aunque presenta prometedoras posibilidades en comparación a los métodos de digestión química probados hasta ahora.

3.2 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

3.2.1 Ti₄O₇ (corriente de N₂)

La microscopía electrónica de transmisión a bajos aumentos permite inspeccionar las muestras para comparar la morfología de las partículas y la dispersión de tamaños. En este sentido, en primer lugar, es importante destacar que este estudio, junto con el análisis composicional por EDS, revela que en todos los procesos de síntesis realizados, utilizando distintas condiciones y/o precursores, se obtiene un nanocomposite formado por nanopartículas del óxido embebidas en una matriz de carbono amorfo. Esta situación se muestra en la imagen de la figura 4.23a, característica de un gel mal homogeneizado, que se discutirá a continuación, con los espectros EDS correspondientes. En la figura 4.23b se presenta el espectro EDS de la zona señalada con un cuadro rojo, en el que aparecen las señales correspondientes al Ti, O y el C de la matriz (la señal correspondiente al Cr proviene del portamuestras del microscopio donde se realizaron las medidas). A pesar de que esta situación se repite en las distintas muestras, el estudio TEM también permite establecer una relación entre el grado de homogeneización de los geles y el tamaño y morfología de las partículas. Efectivamente, como se ha venido diciendo en todo el capítulo, existe una gran divergencia entre distintas muestras debido a la incorrecta homogeneización del gel y a pequeñas variaciones durante el tratamiento térmico, lo que repercute negativamente en la reproducibilidad del método. Así, en la imagen obtenida a partir de un gel mal homogeneizado (figura 4.23a) puede observarse en la parte

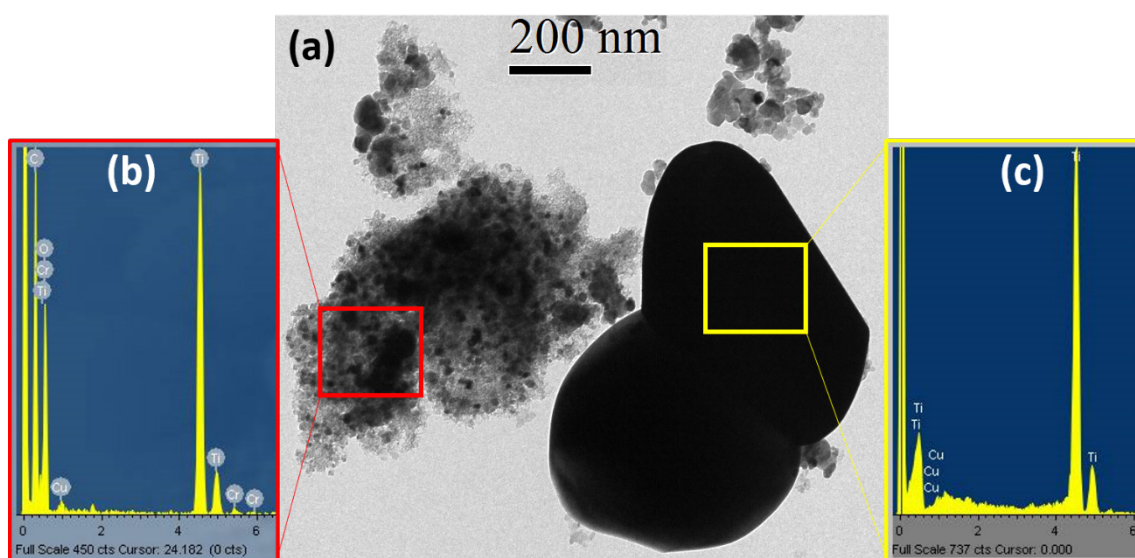


Figura 4.23 (a) Imagen TEM de una muestra obtenida a partir de un gel mal homogeneizado, (b) espectro EDS de la zona marcada con un recuadro rojo y (c) espectro EDS de la zona marcada con un recuadro amarillo

izquierda de la misma un conjunto de partículas de óxido de titanio (ver espectro en figura 4.23b) con una gran dispersión de tamaños, entre 5 y 100 nm, encerradas en la matriz de carbono (ver espectro 4.23b). En la parte derecha de esta misma imagen, se observan dos partículas de óxido de titanio (ver espectro EDS de la figura 4.23c, adquirido en la zona marcada con el recuadro amarillo) de cientos de nanómetros de longitud que han crecido fuera de la matriz. Obsérvese que la señal correspondiente al C, prácticamente ha desaparecido en el espectro de la figura 4.23c. Esta situación puede explicarse de acuerdo con una mala homogeneización del gel, que provoca que los precursores no queden bien encapsulados dentro del polímero, induciendo el crecimiento de partículas en el exterior de la matriz y que la reducción de las mismas se produzca, probablemente, de manera incontrolada. Efectivamente, el estudio mediante HRTEM de estas partículas grandes que aparecen fuera de la matriz, presenta planos CS desordenados, dando lugar a intercrecimientos de distintos términos de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} .

En la figura 4.24a se muestra una imagen de una de estas partículas, en la que la presencia de desorden se hace evidente a través de las distintas periodicidades, marcadas en la imagen, así como a partir de la presencia de streaking difuso en la FFT de toda la zona (figura 4.24b). En ella se puede apreciar la presencia de máximos de difracción bien definidos que pueden asignarse de acuerdo con una celda TiO_2 tipo rutilo lo largo del eje de zona [001] y por otra *scattering* difuso, máximos alargados, que podría asociarse a la presencia de los planos CS de la estructura. En la zona central, se pueden distinguir periodicidades de 0.52×1.23

nm que, de acuerdo con la transformada de Fourier de esta zona (figura 4.24c), además de a la celda rutilo (índices en rojo) podría atribuirse a una celda unidad Ti_4O_7 (A-1) a lo largo del eje de zona $[010]$. En otras zonas del cristal, y en particular en el borde, hay un cambio, no sólo en la dirección del plano CS, si no en el término de la serie homóloga $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Efectivamente en el borde del cristal, se observan periodicidades de 0.52×0.88 nm que podría corresponder al término $n = 5$ (ICSD 9038), o espaciados de 0.52×1.41 nm que podría atribuirse al término $n = 6$ (ICSD 9039).

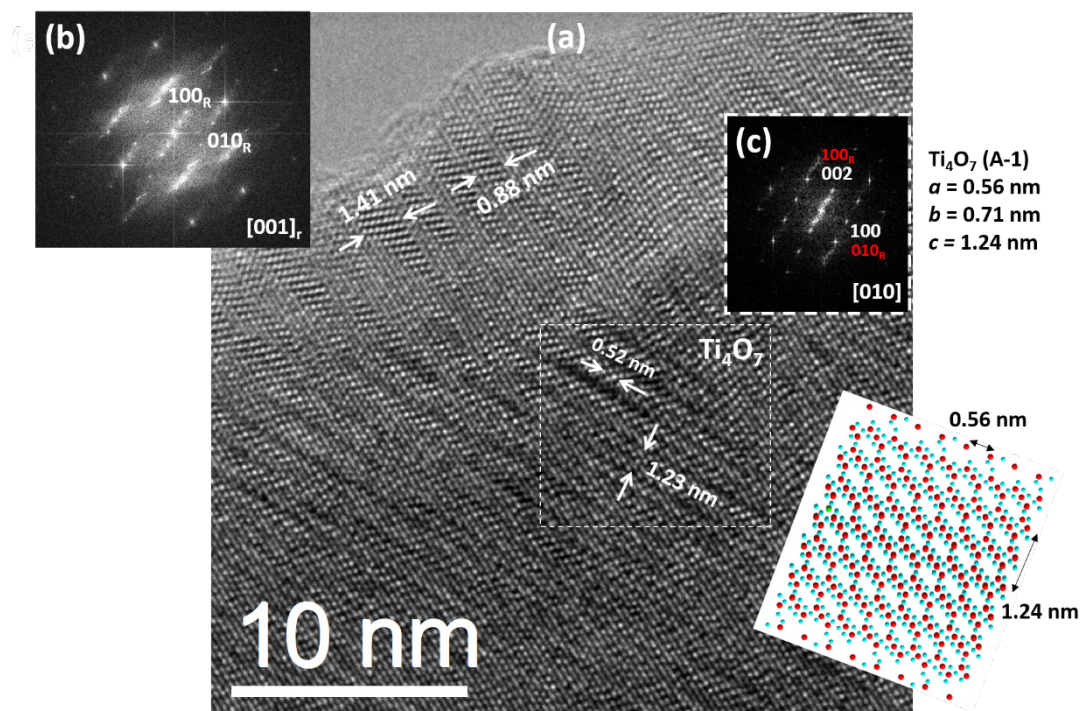


Figura 4.24 (a) Imagen TEM de una partícula crecida en el exterior de la matriz de carbono amorfo. (b) FTT de toda el área de la imagen y (c) FTT de la zona marcada con el recuadro de borde discontinuo. A la derecha se muestra una idealización de la estructura Ti_4O_7 a lo largo del eje de zona de la FFT(c)

Por el contrario, si el proceso de homogeneización se realiza correctamente, el grado de dispersión de tamaños en la muestra disminuye sensiblemente. En la figura 4.25, se presentan dos ejemplos de imágenes TEM de muestras sintetizadas por el método de alcóxidos (Figura 2.25a) y en base acuosa (Figura 2.25b), ambos en corriente de N_2 . En el primer caso, por derivados alcóxido, tanto el tamaño de partícula, entre 5 y 20 nm, como la dispersión de tamaños de las partículas es menor que en la segunda situación, en base acuosa, porque las partículas parecen estar correctamente confinadas por la matriz y su tamaño se consigue controlar. Así en la figura 2.24b, puede observarse un conjunto mayoritario de nanopartículas con tamaños entre 5 y 20 nm, y otras de mayor tamaño que parecen haber crecido fuera de la matriz (marcadas en rojo en la imagen). En el inset de la figura, se muestra una imagen, adquirida a mayores

aumentos, de una nanopartícula (ver detalle marcado con un recuadro amarillo en la figura 2.25b), en la que se pone de manifiesto su carácter cristalino. Las distancias experimentales de 0.23 nm y la FFT correspondiente, pueden asignarse de acuerdo con los planos cristalográficos (202) de la fase Ti_4O_7 (A-1). Las imágenes anteriores parecen sugerir que incluso cuando ambos geles están satisfactoriamente homogeneizados, en la muestras en base acuosa existe mayor porcentaje de partículas creciendo en los límites de la matriz y, por lo tanto,

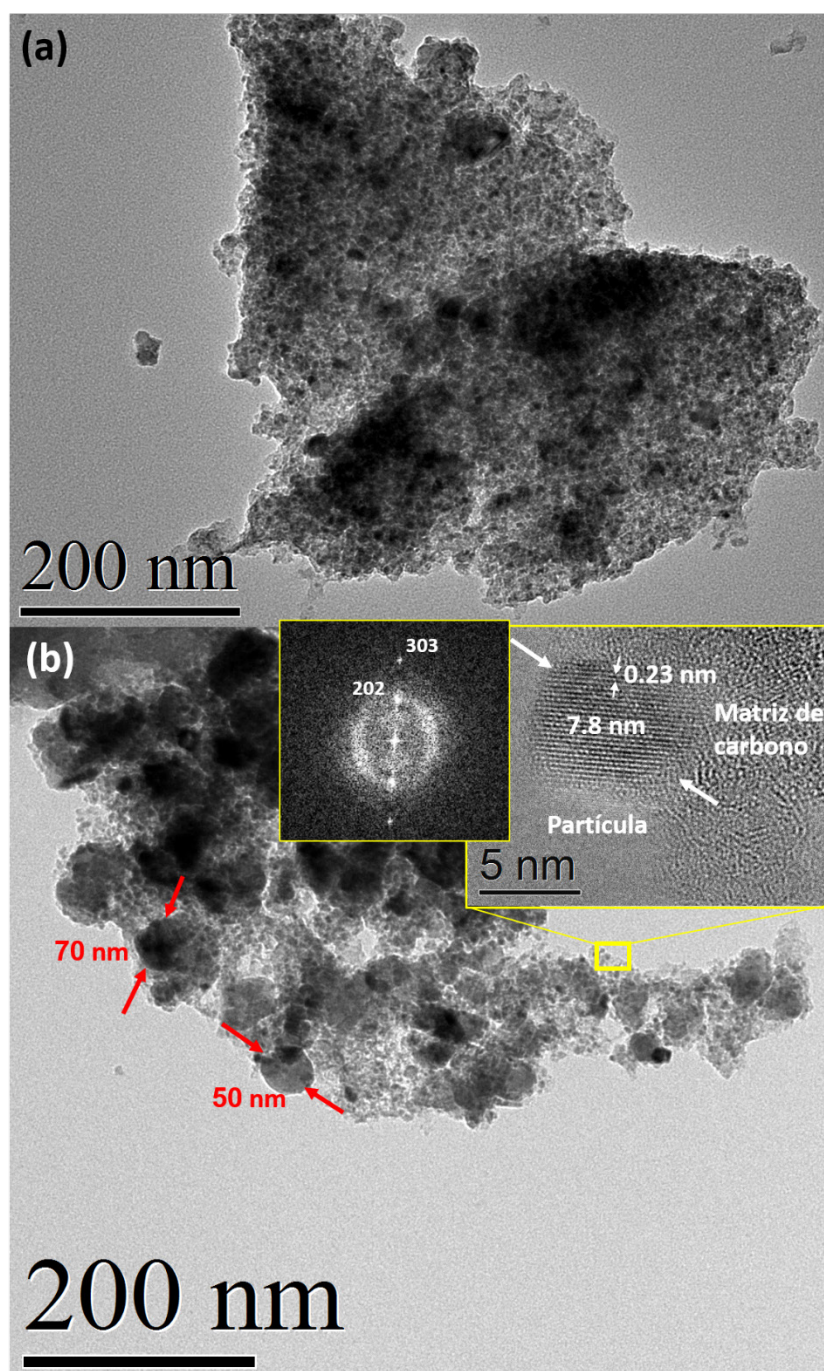


Figura 2.25 Imágenes TEM de (a) una muestra sintetizada utilizando derivados alcóxidos y (b) una muestra sintetizada según la vía en base acuosa. En el recuadro se muestra una imagen adquirida a mayores aumentos del área señalada y su correspondiente FFT

mayor tamaño de partícula promedio. La diferencia entre estos dos métodos parece radicar, de nuevo, en la eficacia con la que los precursores se mezclan con el polímero. La diferencia de tamaños detectada es coherente la diferencia en la anchura de los máximos de DRX de una y otra muestra (ver figura 2.13).

En este punto, es importante recordar que el estudio por DRX también sugiere que la adición de iones cloruro modifica los productos de la síntesis en base acuosa, tanto en el caso de las muestras dopadas como sin dopar. Efectivamente, la microscopia electrónica pone de manifiesto que la adición de cloruros en la síntesis en base acuosa conduce a menor dispersión de tamaños, como puede verse en la figura 4.26. En ella pueden observarse partículas de tamaño medio de 10 nm, menor que en las preparadas sin iones cloruro, y distribuidas de manera mucho más homogénea en la matriz de carbono. Además, se produce un cambio morfológico claro en las partículas, que pasan de ser redondeadas, en muestras sin cloruros, a presentar un aspecto facetado que recuerda a la proyección 2D de un octaedro. Esta morfología se observa con más claridad en el detalle enmarcado en rojo, correspondiente a una imagen de alta resolución de una nanopartícula. La imagen es ruidosa ya que, como puede observarse en los bordes, se mantiene parte de la matriz amorfa. De cualquier modo, las periodicidades medidas y la FTT correspondiente estarían de acuerdo con la celda unidad Ti_4O_7 a lo largo del eje de zona $[\bar{4}21]$.

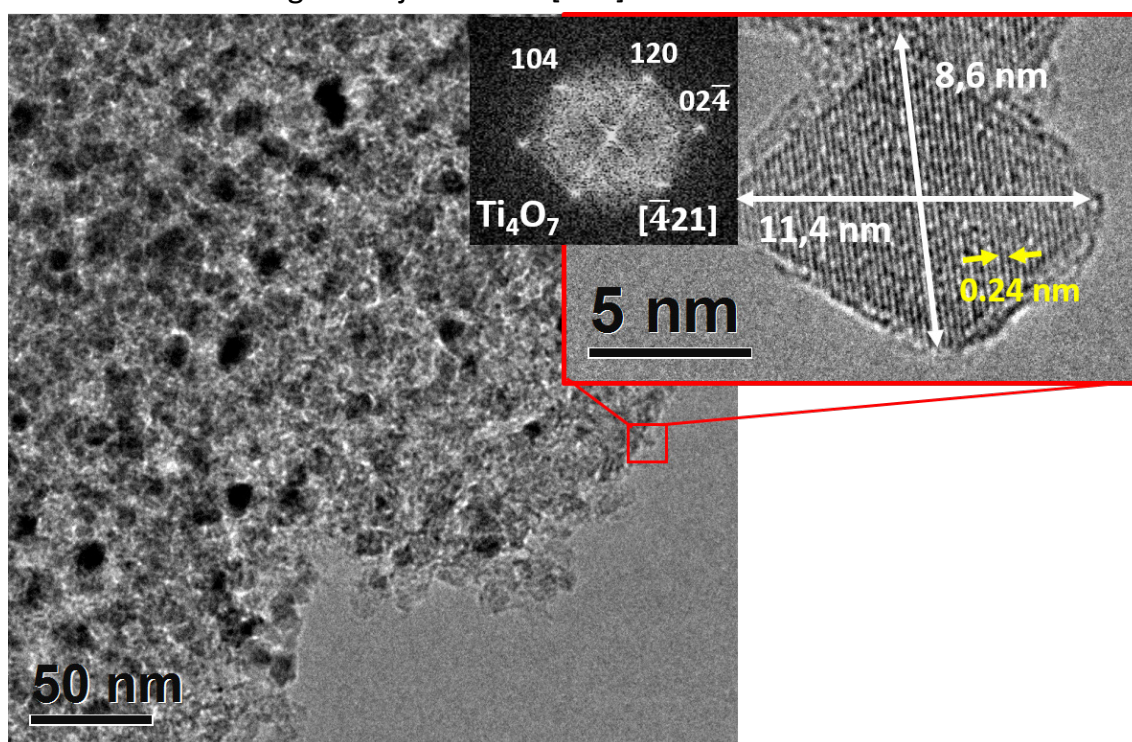


Figura 4.26 Imagen TEM de bajos aumentos característica de una muestra sintetizada siguiendo el procedimiento en base acuosa (en corriente de N_2) al añadir iones cloruro al medio. En el recuadro se muestra imagen de alta y la FFT corresponde a lo largo del eje de zona $[\bar{4}21]$.

3.2.2 Ti_4O_7 dopada con Mn o Cr

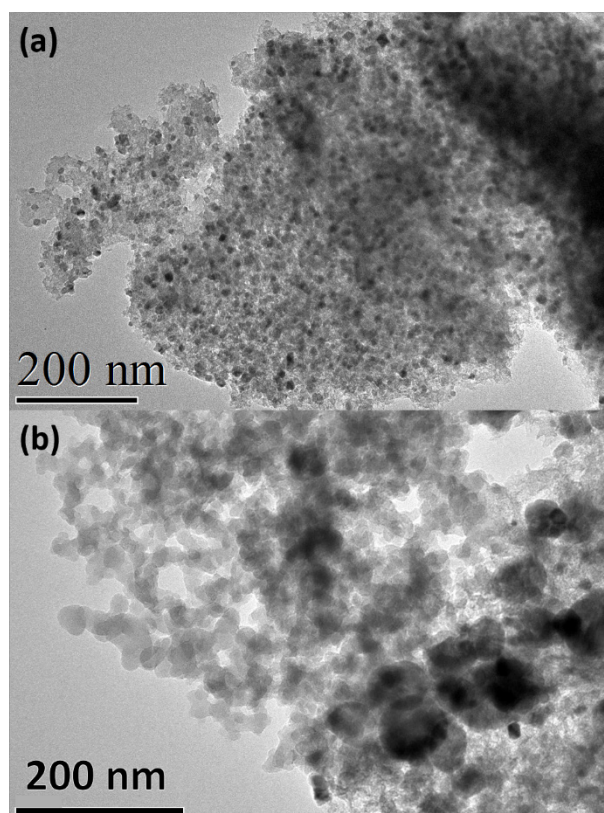


Figura 4.27 Imágenes TEM de dos muestras dopadas con un 5 % de Mn obtenidas (a) en base acuosa con MnCl_2 y (b) por el método de alcóxidos utilizando $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$. En ambos casos con N_2 como corriente de gas inerte y a 1025°C .

De acuerdo con la DRX, parece que la introducción de Mn en la fase Ti_4O_7 se optimiza cuando se utiliza metóxido de manganeso, para el caso de la síntesis con alcóxidos, y cloruro de manganeso, para la síntesis en base acuosa. En la figura 4.27 se presentan imágenes características de cada una de estas dos preparaciones. La muestra preparada en base acuosa con MnCl_2 presenta un tamaño de partícula menor y más homogéneo (2.27a) que la muestra preparada por derivados alcóxidos y $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$ (figura 2.27b). Esta situación se refleja con más claridad en las imágenes adquiridas a mayores aumentos (figura 4.28a y b). Además, en estas figuras se aprecia diferente morfología:

facetada en presencia de cloruros y redondeada en la síntesis por alcóxidos.

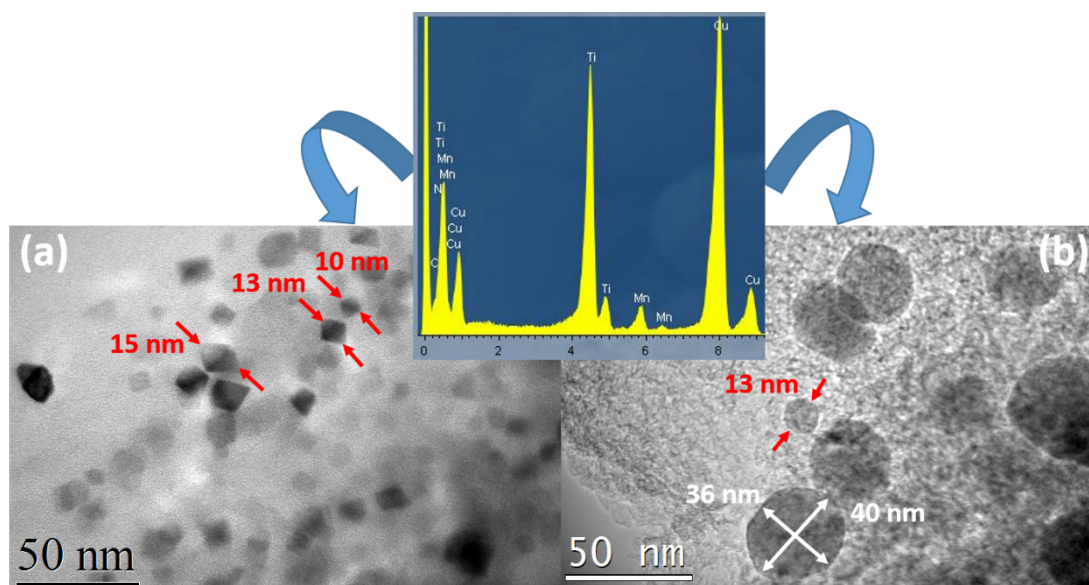


Figura 4.27 Detalles de las partículas de las muestras de la figura 4.27 en la que (a) corresponde a la muestra obtenida en base acuosa con MnCl_2 y (b) por el método de alcóxidos utilizando $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$, (c) espectro EDS representativo de las muestras dopadas con un 5 % de Mn.

Para confirmar la incorporación del Mn a la estructura se ha realizado un estudio por EDS (figura 4.28c), obteniéndose un porcentaje de Mn del $4.8 \pm 0.2 \%$ en buen acuerdo con la composición nominal. Los análisis por EDS de zonas de la matriz libres de partículas no detectan presencia del dopante. No se observan diferencias significativas entre la utilización de $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$ en el método de los alcóxidos o de MnCl_2 en la síntesis en base acuosa en lo que al contenido en manganeso de las nanopartículas se refiere.

La imagen HRTEM de una partícula de una muestra sintetizada en base acuosa con MnCl_2 , corriente de N_2 y 1025°C que, de acuerdo con el estudio por DRX corresponde a una fase Ti_4O_7 , se muestra en la figura 4.29. Se observan planos cristalográficos con periodicidades $0.25 \times 0.35 \text{ nm}$, que de acuerdo con la transformada de Fourier, se pueden asignar a la fase Ti_4O_7 (A-1) a lo largo del eje de zona $[\bar{4}\bar{2}1]$, de acuerdo con la DRX.

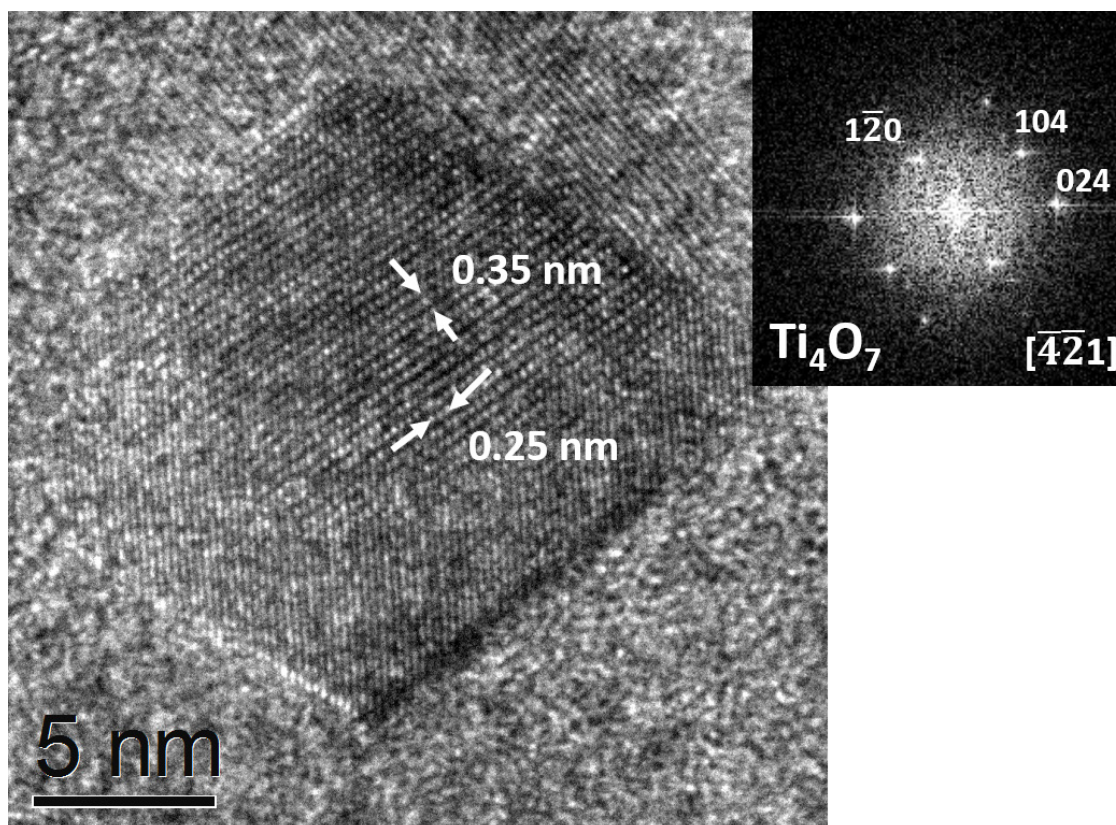


Figura 4.29 Imagen HRTEM de una partícula facetada de una muestra obtenida por la vía en base acuosa y MnCl_2 con corriente de N_2 y 1025°C . La FTT se indexa de acuerdo a la fase Ti_4O_7 (A-1) a lo largo del eje de zona $[\bar{4}\bar{2}1]$.

En el caso de las muestras dopadas con un 5% de Cr, se observa un comportamiento completamente análogo a las muestras dopadas con Mn. En la figura 4.30 se muestra una imagen HRTEM de una nanopartícula que puede atribuirse a la fase Ti_4O_7 (A-1) a lo largo del eje de zona $[\bar{4}\bar{2}1]$. El análisis por EDS confirma

una composición en Cr de acuerdo con la nominal. En el recuadro blanco de la imagen, se ha incluido un cálculo de imagen ($\Delta t(\text{espesor}) = 4 \text{ nm}$ y $\Delta f(\text{foco}) = 10 \text{ nm}$) que muestra un buen acuerdo con la imagen experimental.

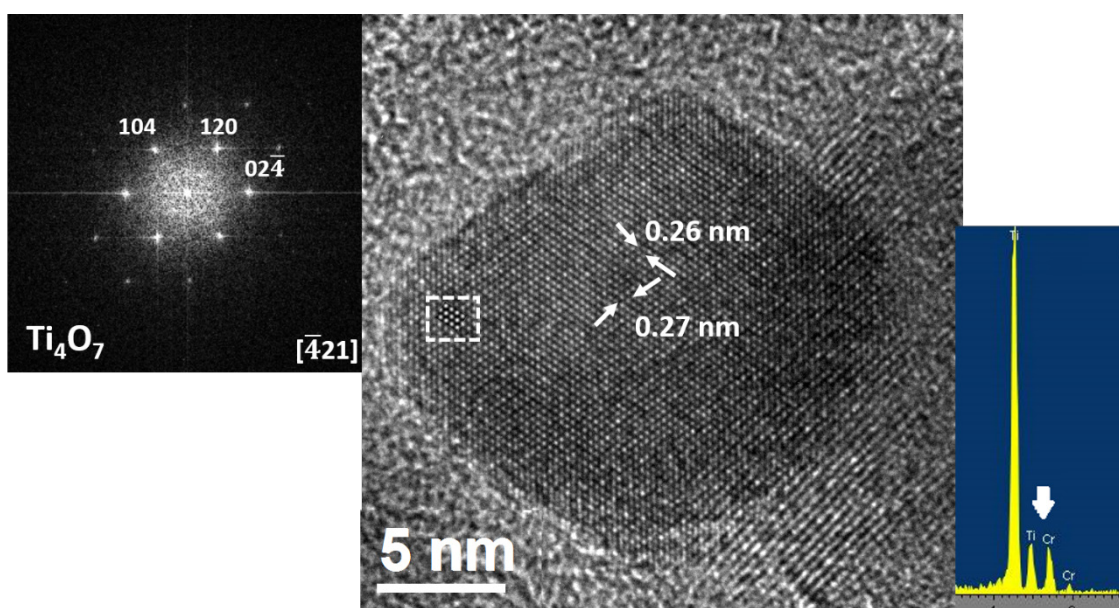


Figura 4.30 Imagen HRTEM de una partícula perteneciente a una muestra sintetizada siguiendo el método en base acuosa de composición nominal $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{3.8}\text{O}_7$ utilizando CrCl_3 como fuente de Cr^{3+} . La FFT de la imagen puede indexarse en base a la fase Ti_4O_7 (A-1) a lo largo del eje de zona $[\bar{4}21]$ y el espectro de EDS muestra la presencia de Cr en la partícula en cantidad equivalente a la composición nominal. En el recuadro discontinua blanco se recoge la simulación de imagen.

La mayor parte de las partículas están orientadas a lo largo del eje de zona $[\bar{4}21]$, en el que no se visualizan los planos CS. Sin embargo, el pequeño tamaño de partícula, el hecho de que estén embebidas en la matriz de carbono amorfo y el solapamiento entre ellas, dificulta enormemente la obtención de imágenes en la proyección $[010]_r$ en la que, de acuerdo con Andersson *et al.* [5-8], se visualizan dichos planos siguiendo la dirección cristalográfica $[121]$ de la subcelda rutilo.

Pese a no haber podido caracterizar de forma inequívoca la estructura de las partículas, la información conjunta obtenida por DRX, HRTEM y el cálculo de imágenes sugiere que, efectivamente, las nanopartículas obtenidas bajo corriente de N_2 y 1025°C , independientemente de la ruta sintética seguida, presentan estructura Ti_4O_7 . Tanto las muestras dopadas como las libres de dopantes presentan un comportamiento similar. El conjunto de estos resultados no permite discernir a qué politipo de la fase Ti_4O_7 corresponden las partículas obtenidas por este método, sin embargo la asignación tanto de los diagramas de DRX como de electrones, son consistentes con el politipo A-1 de esta estructura.

Finalmente, se ha realizado el estudio del estado de oxidación del Ti en una muestra sin dopar, Ti_4O_7 , y en otra dopada con un 10 % de Mn. Para ello, se llevó

a cabo un análisis puntual mediante EELS (tamaño de píxel 0.08 nm) en una media de 20 cristales, en el que se recogieron los bordes de absorción $L_{2,3}$ del titanio y el borde K del oxígeno, utilizando una dispersión de energía de 0.1 eV. Para evitar ambigüedades en la posición de las señales, en todos los casos se adquirió simultáneamente el pico de pérdida cero.

En la figura 4.31a, se muestra un espectro representativo de la muestra en la que se observan los bordes O-K (~ 530 eV) y Ti-L $_{2,3}$ (~ 455 eV). En la figura 4.31b se muestra el borde Ti $L_{2,3}$ comparándolo con los patrones correspondientes a Ti^{4+} (TiO_2) y Ti^{3+} (Ti_2O_3) previamente adquiridos en las mismas condiciones que la muestra.

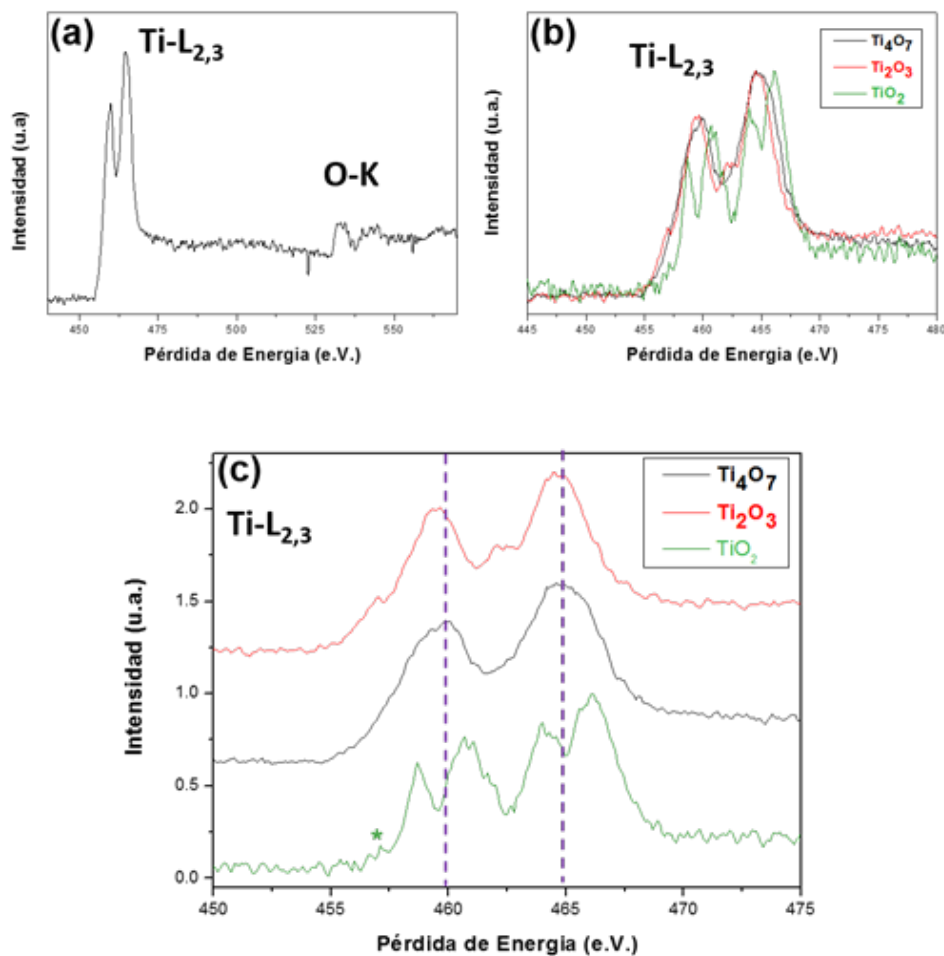


Figura 4.31 (a) Espectro EELS representativo de la muestra Ti_4O_7 , (b) Señal $L_{2,3}$ correspondientes a: la muestra, Ti_4O_7 , y los patrones TiO_2 y Ti_2O_3 , (c) Ampliación de la figura anterior donde se marcan la posición $L_{2,3}$ de la muestra y el pre-pico del TiO_2 .

Cabe destacar que las señales $L_{2,3}$ del TiO_2 y del Ti_2O_3 están constituidas, de acuerdo con la bibliografía [44], por cuatro líneas blancas (dos dobletes). El primer doblete, a menor energía, constituye el borde L_3 y el segundo, a mayor energía, el borde L_2 . Además, puede observarse que la línea de más baja energía

de cada doblete es mucho menos intensa en el compuesto de Ti^{3+} . Por otra parte, como es conocido [45], la posición del borde energía también está correlacionado con el estado de oxidación y por lo tanto la señal del Ti_2O_3 (Ti^{3+}) está desplazada hacia menores valores de energía con respecto al TiO_2 (Ti^{4+}). En cuanto a la señal de la muestra, Ti_4O_7 , se observa un menor desdoblamiento de las líneas y que atendiendo a su estado de oxidación formal, $Ti^{3.5+}$, es decir un 50% de Ti^{4+} y 50% de Ti^{3+} , su posición es intermedia a la de los compuestos de referencia, TiO_2 y Ti_2O_3 (marcada en la figura 4.31c para mayor claridad). Esta situación, está de acuerdo con los datos bibliográficos [44, 46] Además, cabe destacar que las muestra TiO_2 , tanto anatasa como rutilo, con solo Ti^{4+} muestran un pre-pico justo antes del primer pico del doblete L_3 . Este pre-pico está de hecho presente en el patrón TiO_2 adquirido en este trabajo y no se detecta en la muestra Ti_4O_7 (marcado con un asterisco en la figura 4.31c para mayor claridad), lo que de nuevo apoya la coexistencia de Ti^{4+} y Ti^{3+} .

En el caso de la muestra dopada con Mn, en primer lugar hay que recordar que el estudio por microscopia de transmisión puso de manifiesto la existencia de dos tipos de partícula: grandes (> 50 nm) y pequeñas (entre 5-20 nm). De este modo, se han analizado mediante EELS ambos tipos de partículas. Así, en la figura 4.32 a puede observarse una imagen HAADF de bajos aumentos en la que aparecen las partículas de distinto tamaño. En la figura 4.32b se muestran dos espectros EELS característicos de partículas dos partículas de distinto tamaño marcadas en la imagen como G y P. En cada uno de los espectros aparecen los bordes de absorción característicos: $Ti-L_{2,3}$, $O-K$ y $Mn-L_{2,3}$. Pero también hay que destacar diferencias entre los espectros. Así, se puede ver un ligero desplazamiento en la posición de las señales. Efectivamente, el espectro correspondiente a la partícula pequeña aparece ligeramente desplazado hacia la izquierda, es decir hacia menores valores de energía. Además, aunque la señal de Mn está presente en ambas partículas, esta es mucho más débil en la partícula grande. En la figura 4.32c se muestra una ampliación de los espectros anteriores, en el que se puede ver como la señal $L_{2,3}$ del Ti en la partícula de menor tamaño aparece ligeramente desplazada hacia la derecha con respecto a la de mayor tamaño.

Por otra parte, también es significativo que el desdoblamiento de las líneas $L_{2,3}$ es mucho más acusado en el espectro correspondiente a la partícula grande. Ambos hechos sugieren mayor estado de oxidación del Ti en las partículas grandes. Efectivamente, si comparamos individualmente cada uno de los espectros con las referencias de Ti^{3+} y Ti^{4+} (figura 4.33) se detecta una mayor similitud de la señal

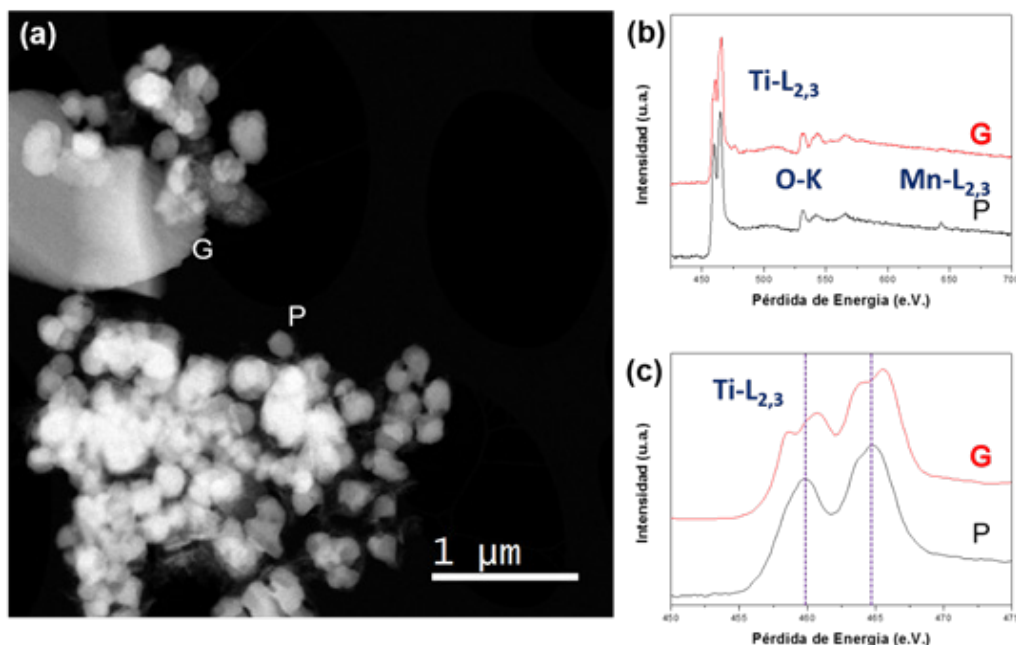


Figura 4.32 (a) Imagen HAADF en la que se pueden observar partículas grandes (G) y pequeñas (P); (b) Espectros EELS representativos de dos partículas G y P, respectivamente, marcadas en la imagen HAADF; (c) Detalle ampliado de la figura anterior, b, en la que se aprecian con claridad los cambios tanto en posición de la señal como en su desdoblamiento.

del Ti en partícula grande (figura 4.33a) tanto en posición como en forma con respecto a la del TiO_2 (Ti^{4+}) mientras que la del Ti en partícula pequeña (figura 4.33b) se parece más a la del Ti_2O_3 (Ti^{3+}). A pesar de estas tendencias en ambos casos la señal es intermedia tanto en forma como en posición a la de los patrones por lo que en ambas partículas coexisten Ti^{3+} y Ti^{4+} .

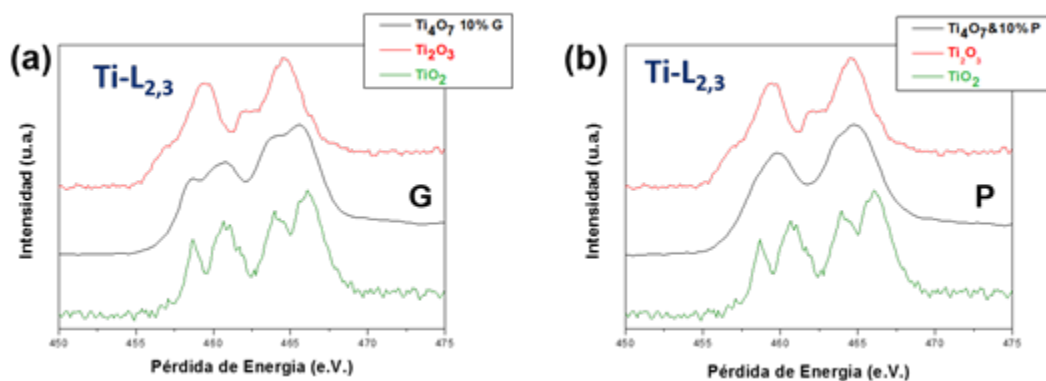


Figura 4.33 (a) Señal $\text{Ti-L}_{2,3}$ correspondiente a una partícula grande comparada con los patrones TiO_2 (Ti^{4+}) y Ti_2O_3 (Ti^{3+}); (b) Señal $\text{Ti-L}_{2,3}$ correspondiente a una partícula pequeña comparada con los patrones TiO_2 (Ti^{4+}) y Ti_2O_3 (Ti^{3+}).

Finalmente, en cuanto al estado de oxidación del Mn es difícil hacer una estimación debido a que la intensidad de la señal en ambos tipos de partículas es baja, de acuerdo con el contenido nominal, 10%, de Mn. En la figura 4.34 se representa las señales característica del Mn de dos partículas pequeñas (en color

negro y rosa, respectivamente) en comparación con los patrones de Mn ($\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ (Mn^{4+}), LaMnO_3 (Mn^{3+}), y MnO (Mn^{2+}).

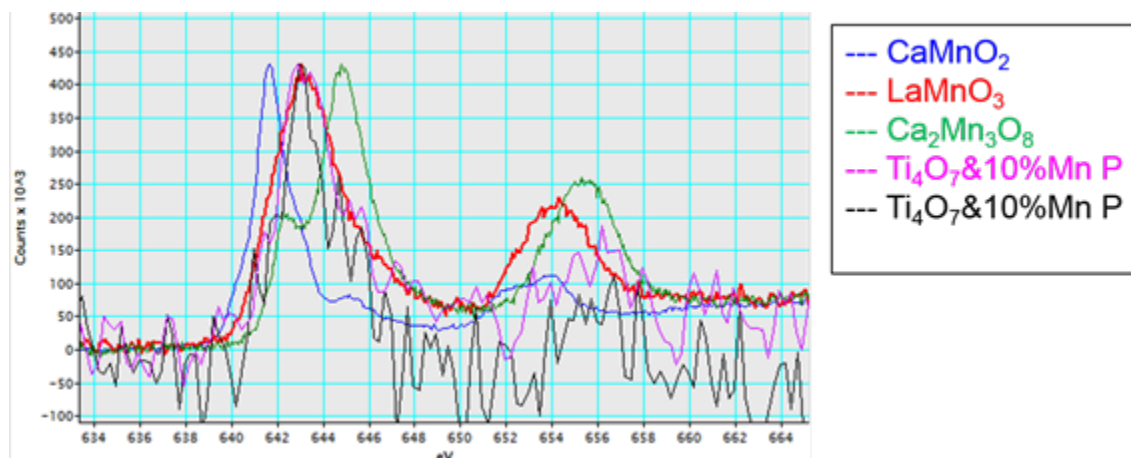


Figura 4.34 Señales Mn-L_{2,3} correspondientes a dos partículas pequeñas de la muestra y a los patrones de Mn.

Atendiendo al conjunto de resultados referentes al análisis composicional se ha preparado una muestra de composición $\text{Ti}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_7$. Si el Mn está como Mn^{3+} esto implicaría que un estado de oxidación promedio para el Ti ~ 3.5 . Sin embargo, no hay que olvidar que las señales de las muestras son muy ruidosas y se puede estar cometiendo error. No se representa la señal correspondiente a las partículas grandes porque la intensidad de la señal es demasiado baja.

3.2.3 Ti_3O_5 (corriente de Ar)

Las muestras obtenidas en los casos en los que se utilizó Ar como corriente de gas inerte no se ven afectadas de la misma manera por las distintas variables de la síntesis que las muestras obtenidas en N_2 . Como ya se discutió en los diagramas de DRX correspondientes, las fases Ti_3O_5 parecen presentar mayor tamaño de partícula medio, incluso cuando se incorporan iones Cl^- al gel (ver figura 4.17). Para la inclusión de dopantes, solamente se utilizó el cloruro de Mn para intentar aprovechar las mejoras que introducía la presencia de iones cloruro en la morfología y dispersidad de tamaños de las muestras obtenidas con corriente de N_2 . En la figura 4.35 se muestra el aspecto general de un nanocomposite Ti_3O_5 @C dopado con 10 % de Mn. Se han elegido imágenes de una muestra dopada, ya que el resultado es idéntico al obtenido en muestras libres de dopante obtenidas en las mismas condiciones. La variación de tamaño de partícula de la muestra es mucho mayor que en el caso de las partículas Ti_4O_7 , incluso al añadir el dopante en forma de cloruro de manganeso (II). Se pueden encontrar zonas como la mostrada en la figura 4.35a, en la que se observan partículas facetadas de 10 nm de diámetro. Sin embargo, la mayor parte de la muestra está formada por partículas más redondeadas de entre 20 y 50 nm y partículas grandes de más de

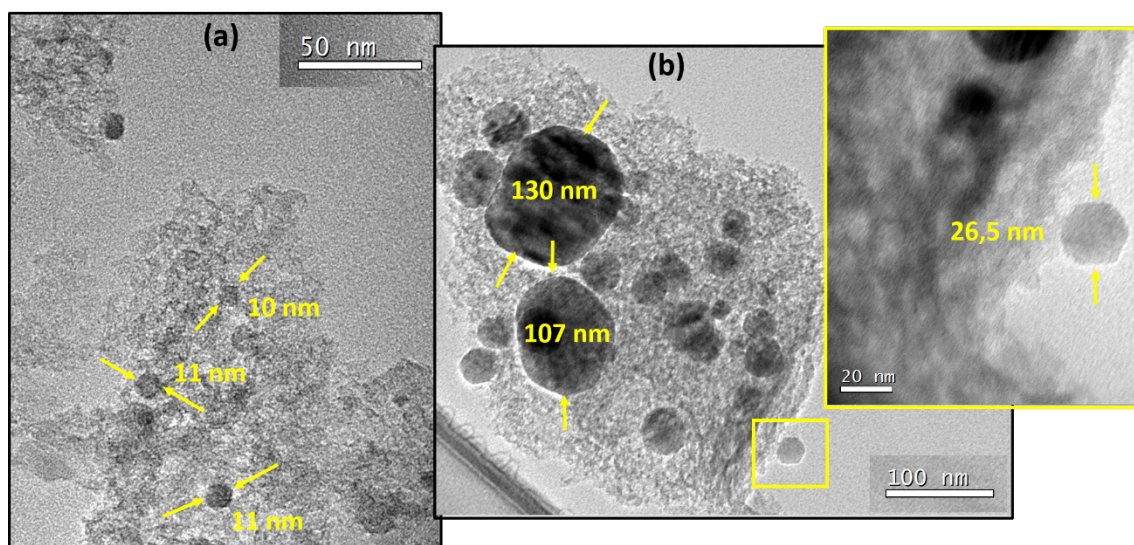


Figura 4.31 Imágenes TEM a bajos aumentos del resultado del tratamiento térmico de un gel en base acuosa con un 10 % del titanio sustituido por Mn, utilizando Ar como corriente de gas inerte. El dopante se añadió al gel en forma de $MnCl_2$.

100 nm (figura 4.31b). La presencia de Mn en las partículas se pone de manifiesto mediante análisis local por EDS, partícula a partícula, obteniéndose un contenido medio en Mn de 9.7 ± 0.2 . Esta relación molar está en buen acuerdo con la composición nominal de la muestra, por lo que, aunque las partículas sean más grandes y su morfología no haya podido controlarse, el dopante parece haberse incorporado en la estructura.

En la figura 4.32 se recoge una imagen de HRTEM, y su correspondiente FFT, de una de las partículas de la muestra. Los espaciados entre planos cristalográficos

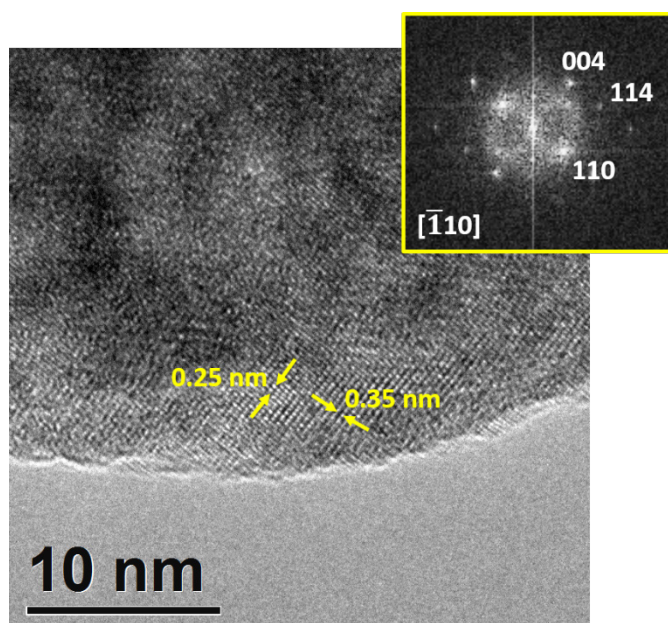


Figura 4.32 Imagen HRTEM y su correspondiente FFT de una partícula de una muestra Ti_3O_5 dopada con un 10 % de Mn.

de 0.25 x 0.35 nm puede atribuirse a la fase α - Ti_3O_5 a lo largo del eje de zona $[\bar{1}10]$, de acuerdo con la información de DRX.

3.2.4 Digestión de la matriz de carbono amorfo

Como se ha comentado, la gran concentración de partículas en el seno de la matriz y la diferencia de altura entre ellas dificulta enormemente la orientación de la muestra en el microscopio y reduce significativamente la resolución de las imágenes tomadas a través del carbono amorfo de la matriz. Para intentar mejorar esta caracterización estructural es imprescindible eliminar la matriz de carbono, lo que permitirá acceder a información sobre la posición que ocupan los metales de transición insertados en la estructura y su estado de oxidación. De acuerdo con lo descrito en la sección 2, se han intentado tres métodos distintos para la eliminación de esta matriz: digestión ácida con disolución piraña, digestión con disolución piraña básica y combustión de la matriz.

La digestión de la matriz utilizando disolución piraña ácida fue la primera opción que se probó. En la tabla 4.1 se recogen las distintas variaciones que se ensayaron. Los resultados de DRX no muestran cambios en la estructura media de la muestra tras la mayoría de los tratamientos. El único cambio reseñable consiste en la disminución en la intensidad de los máximos asociados a la fase secundaria TiN_xO_y , cuando está presente. Sin embargo, en el estudio por microscopía electrónica se aprecian cambios significativos.

En la figura 4.33 se muestran las imágenes TEM, a bajos aumentos, de una muestra sometida a una digestión con disolución piraña ácida $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}_2$ (3:1), utilizando 250 mg de muestra y 20 ml de disolución. Todos los ensayos realizados se hicieron por duplicado: por una parte, se realiza una digestión hasta alcanzar la temperatura a la que tiene lugar este proceso de manera espontánea (ensayo en “caliente”); por otra, se realiza un ensayo en paralelo en baño de hielo para intentar disminuir esta temperatura (ensayo en “frío”). Pese a que este experimento es el que mejor resultado da (exp. 1 de la tabla 4.1), se observan cambios drásticos en la morfología de las partículas con respecto a la muestra sin digerir. La muestra original, libre de dopantes y sin presencia de cloruros en el gel de partida, se obtuvo bajo corriente de nitrógeno. Esto conduce, como se ha descrito, a partículas con estructura Ti_4O_7 y tamaños de partícula entre 5-100 nm (figura 4.33a). Tras el tratamiento en “caliente”, se observa claramente que la matriz ha sido eliminada, pero las partículas se ven igualmente afectadas (figura 4.33b). Las partículas que integran ahora la muestra son el producto de la fusión de varias de las nanopartículas de la muestra original. En el caso de la digestión

en frío (figura 4.33c), también se observa el mismo efecto, aunque parece que de forma algo menos agresiva. Después de estos experimentos, todavía se pueden encontrar algunas partículas de tamaño medio que parecen no haber sido afectadas en gran medida por el tratamiento. Sin embargo, las nanopartículas más pequeñas han desaparecido completamente, posiblemente ser debido a su mayor reactividad. Además, en algunas regiones de la muestra digerida en “frío” la matriz no ha sido completamente eliminada.

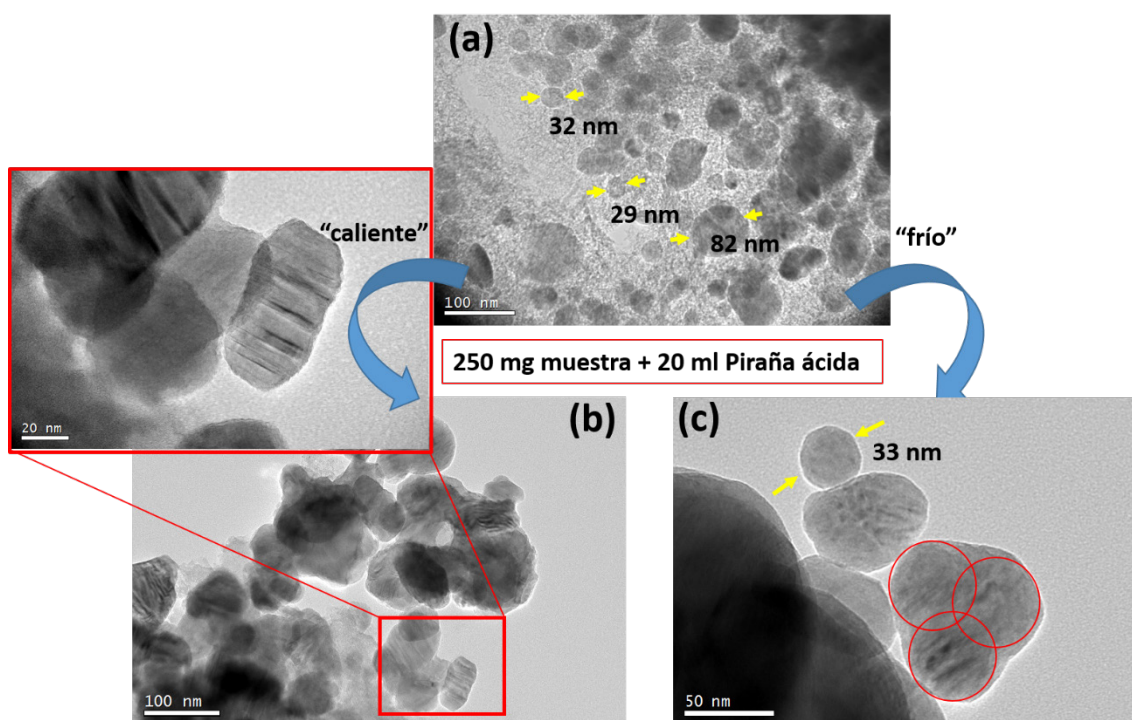


Figura 4.33 Comparativa de los resultados de una digestión con disolución piraña ácida: (a) muestra sin digerir, (b) muestra digerida a la temperatura que alcanza espontáneamente la mezcla y (c) muestra digerida sumergiendo el contenedor en un baño de hielo

El efecto del ataque de la disolución piraña ácida sobre las partículas es aún más notable en muestras obtenidas a partir de geles con presencia de iones cloruro. En estos casos, se pasa de tamaños de partícula por debajo de los 20 nm y morfología facetada (figura 4.34a), a encontrar partículas de unos 50 nm, mucho más redondeadas (figura 4.34b), incluso bajo las condiciones menos agresivas.

La estructura también parece verse afectada por la digestión. En la figura 4.35, se muestra una imagen de alta resolución de la partícula mostrada en la figura 4.34b, en la que se distinguen dos partes diferentes: en la zona (2) se observan distancias cristalográficas de 0.24 x 0.25 nm, que corresponden al politipo A-1 de la estructura Ti_4O_7 a lo largo de la dirección $[\bar{4}21]$, y en la zona (1), una variación del contraste en el borde del cristal que parece haberse reoxidado. Efectivamente, la FTT de esta área se puede asignar a una celda unidad tipo rutilo a lo largo de la dirección [010].

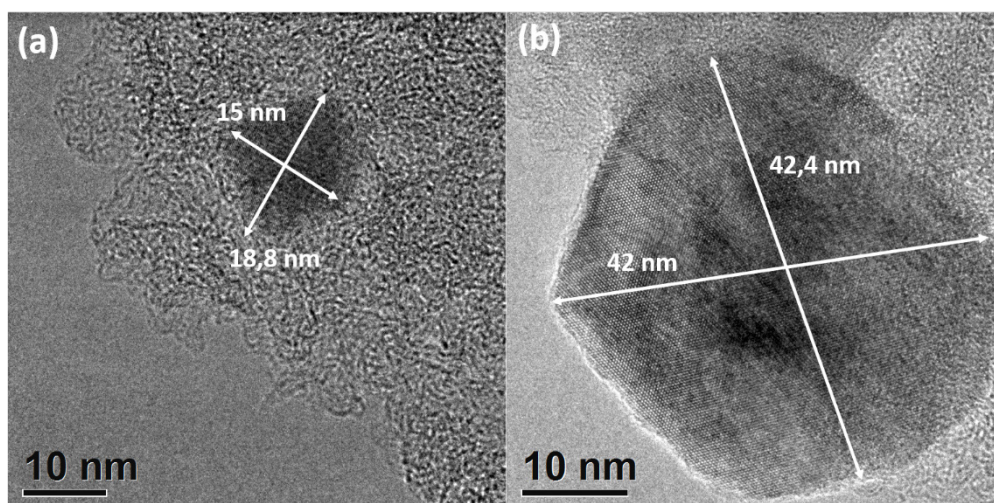


Figura 4.34 Comparativa de una muestra Ti_4O_7 (a) antes y (b) después de la digestión de la matriz con disolución piraña ácida en “frío”

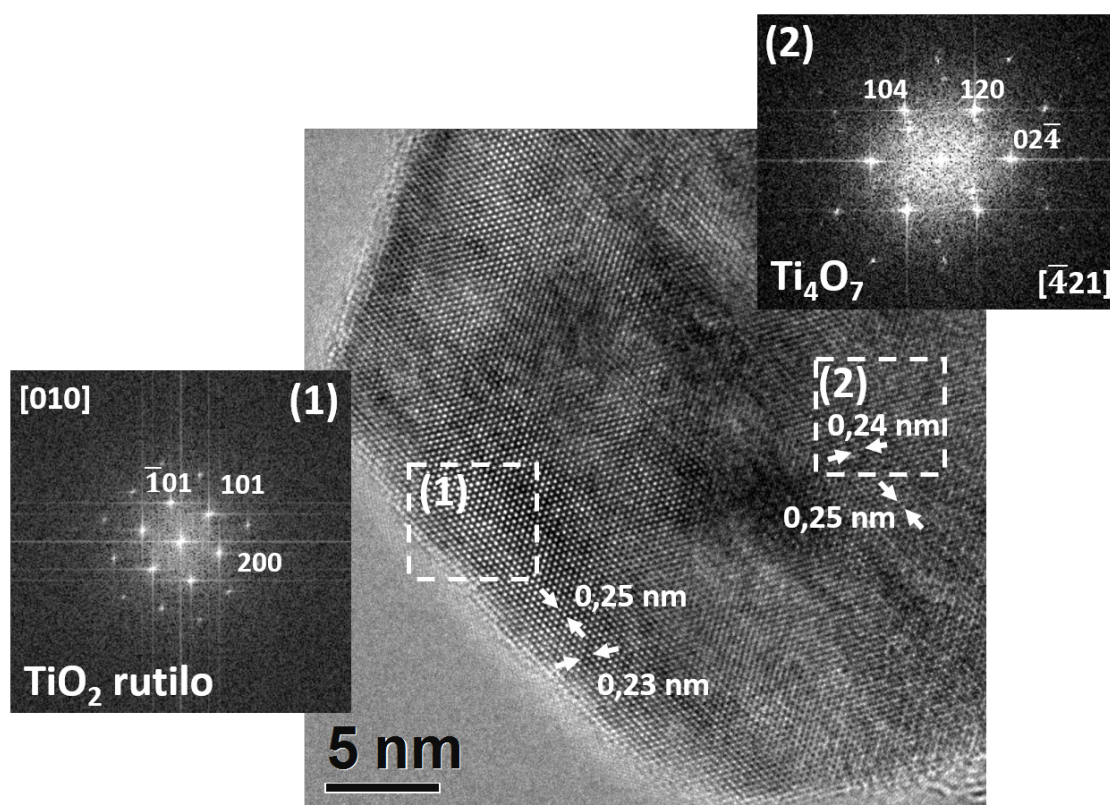


Figura 4.35 Detalle de una partícula de una muestra obtenida en corriente de N_2 a 1025 °C obtenida de un gel con presencia de iones Cl^- . (1) La FTT del interior del borde de la partícula y (2) FTT del núcleo de la partícula.

Todos estos datos parecen indicar que, aunque los diagramas de DRX de las muestras digeridas, usando disolución piraña ácida, no parecían presentar cambios relevantes, el análisis estructural a nivel local parece poner de manifiesto que la estructura de las partículas se ve modificada tras el tratamiento. El estudio por microscopía electrónica de las muestras sometidas a este proceso sugiere que la morfología, el tamaño de partícula y la estructura de las muestras se ven

severamente modificados tras el tratamiento. Por ello, se intentaron nuevas formas de eliminar la matriz de carbono del nanocomposite.

La siguiente opción para realizar la digestión es utilizar disolución piraña básica. En este caso, se obtiene al mezclar $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ en diversas proporciones y calentando a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para que la reacción de oxidación de la matriz de carbono amorfo comience. Por DRX se puso de manifiesto que, al utilizar una disolución en proporción 3:2, la muestra se destruye completamente, por lo que se redujo el poder oxidante de la mezcla utilizando una proporción 3:1, como en el caso de la digestión ácida. Se realizaron las mismas variaciones de la tabla 4.1, pero en todas ellas se pudo observar que la matriz de carbono aguantaba el tratamiento en su mayor parte, por lo que la digestión básica se abandonó como posible ruta de aislamiento de nanopartículas libres.

El último tratamiento ensayado consistió en la combustión de la matriz a $420\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. En todas las muestras analizadas, tanto las que presentan diferencias en su diagramas de DRX antes y después del tratamiento como las que no (ver final sección 3.1.3), se observa un efecto muy similar al discutido para los ensayos de digestión con disolución piraña ácida. Actualmente se está trabajando en la optimización de los parámetros de la combustión para intentar eliminar este efecto manteniendo la efectividad con la que se elimina la matriz.

4 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Las medidas de susceptibilidad magnética frente a temperatura en nanopartículas Ti_4O_7 , se llevaron a cabo en condiciones de ZFC y FC, este último bajo un campo de 1000 Oe. Los resultados correspondientes a una muestra sintetizada en atmósfera de N_2 , a partir de un gel en base acuosa libre de dopantes se recogen en la figura 4.36. De acuerdo con datos publicados con anterioridad [47], el material presenta una transición AFM con temperatura de Neel de 116.3 K. La ligera disminución de la T_N puede deberse al desorden de spin provocado por la elevada proporción de átomos en la superficie de las partículas. Este mismo efecto puede explicar el aumento de la susceptibilidad magnética a bajas temperaturas.

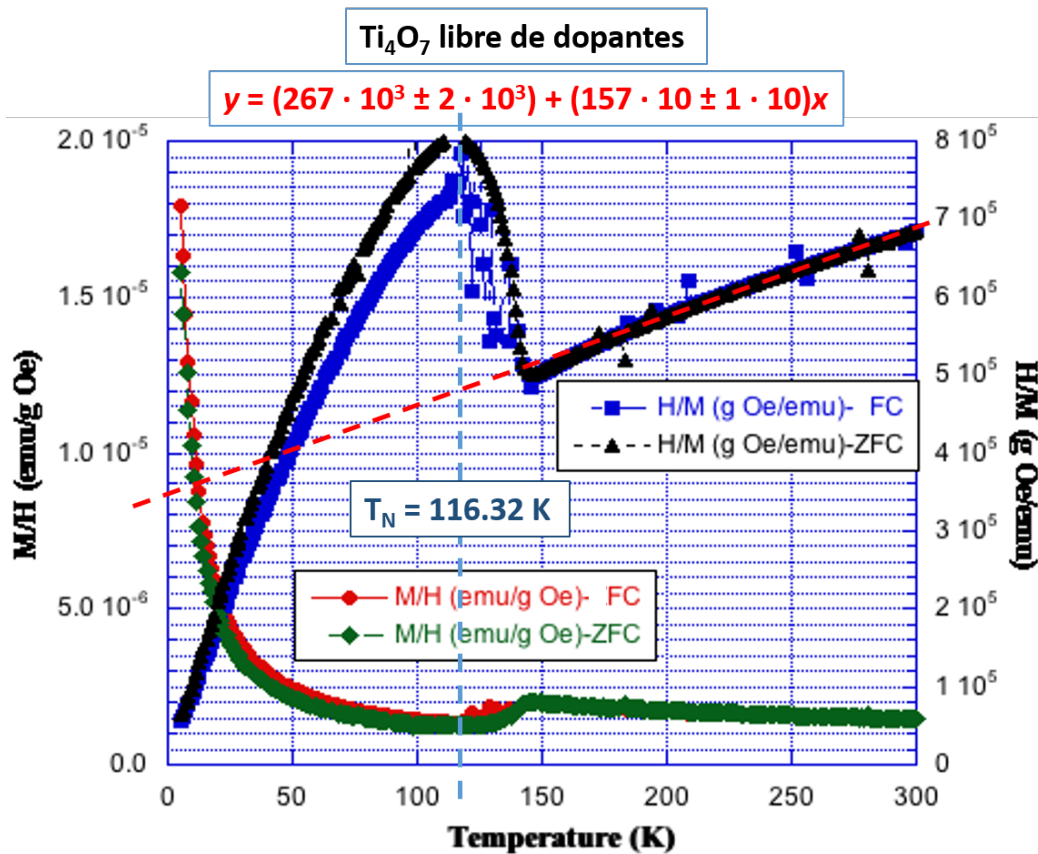


Figura 4.36 Resultados de las medidas de susceptibilidad magnética frente a T en condiciones de ZFC (verde) y FC (rojo) de una muestra Ti_4O_7 . Se incluyen las inversas de estas curvas (negro y azul respectivamente) y un ajuste lineal de la zona PM a altas temperaturas.

Al realizar un ajuste lineal de la parte PM de alta temperatura se obtiene una constante de Curie-Weiss $\theta = -169.9$ K, que sugiere la presencia de interacciones AFM de intensidad media. Gracias a la pendiente de este ajuste, se obtiene un momento paramagnético experimental $\mu_{\text{efec.}}^{\text{exp.}} = 1.24 \pm 0.01 \mu_B$. Para calcular el momento efectivo teórico se utilizó la siguiente expresión:

$$Ec(1) \quad \mu_{\text{efec.}}^{\text{calc.}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2(\text{Ti(III)}) \cdot x \mu_B}$$

Siendo $\mu_{\text{eff}}^2(\text{Ti(III)}) = 1.732 \mu_B$, ya que el Ti(III) es un d^1 y el Ti(IV) un d^0 , y x el contenido en Ti(III) por fórmula unidad en tanto por uno. En el caso del término Ti_4O_7 , para alcanzar la electroneutralidad de la estructura se necesita la misma cantidad de Ti(IV) que de Ti(III) y, por tanto, $x = 0.5$. De esta manera, se obtiene: $\mu_{\text{efec.}}^{\text{calc.}} = 1.22 \mu_B$, en buen acuerdo con el momento magnético experimental. Este dato parece apoyar que, si bien puede existir cierto desorden e intercrecimientos de distintos términos de la serie homóloga $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, la muestra está mayoritariamente compuesta por Ti_4O_7 .

En el ciclo de magnetización frente al campo aplicado a 200 K, por encima de la T_N de la fase, se observa el comportamiento paramagnético previsto (figura 4.37). En la medida realizada a 5 K, el ciclo tiene una ligera histéresis con un campo coercitivo muy bajo, de 16.4 Oe. Este valor puede venir de la existencia de cierta magnetización remanente en el propio instrumento de medida, o bien por la presencia de spines canteados provenientes de un alineamiento AFM imperfecto. Esto, junto con los efectos de los spines en los átomos de la superficie, podría explicar el aumento de la susceptibilidad magnética que se observa a bajas temperaturas en la representación de la susceptibilidad frente a la temperatura de la figura 4.35. A su vez, la pequeña divergencia entre la curva ZFC y FC, que se

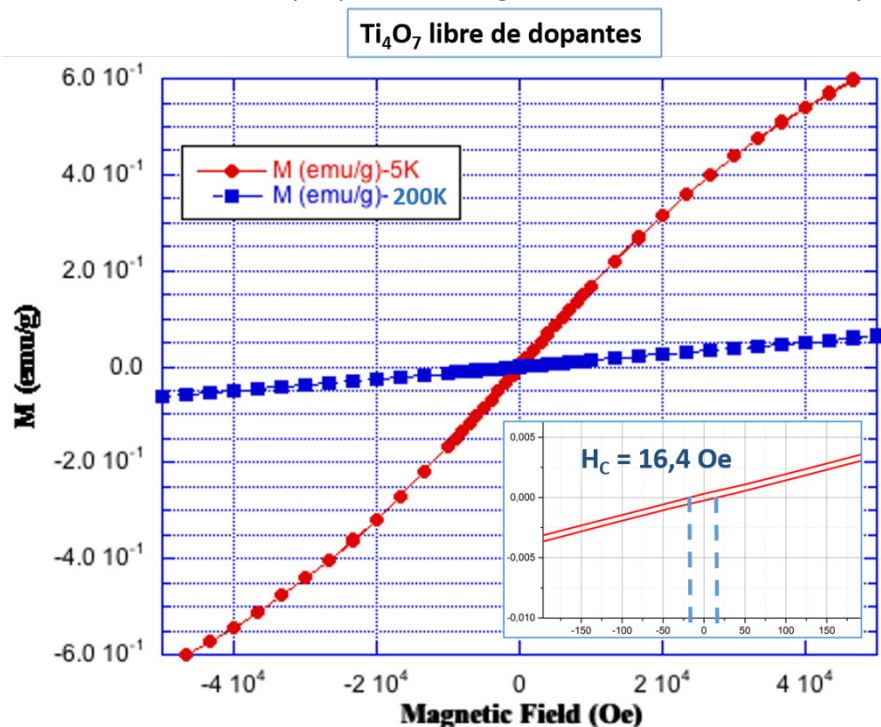


Figura 4.37 Ciclos de magnetización frente al campo de una muestra de Ti_4O_7 a 5 K (rojo) y 200 K (azul). En el recuadro se incluye un detalle del ciclo a 5 K donde se observa un campo coercitivo muy bajo de 16.4 Oe.

observa con mayor facilidad en la representación de la inversa de la susceptibilidad, también podría explicarse por la alineación defectuosa de los spines en la configuración AFM.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 1000 Oe de esta misma fase, pero dopada con 10 % de Mn en lugar de titanio, se muestra en la figura 4.38. En este caso, parece que la inclusión del dopante en la estructura rompe el orden AFM que se detectaba en la muestra sin dopar. Ahora, el material se comporta como un paramagnético sin detectarse transiciones a otras fases magnéticas. Además, las curvas ZFC y FC son equivalentes. Gracias al ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura, se obtiene una constante $\theta = -7.16$ K, muy próxima a cero, como es de esperar en un PM. Utilizando la pendiente de este ajuste, se calculó el momento magnético efectivo experimental, dando como resultado: $\mu_{\text{efec.}}^{\text{exp.}} = 2.09 \pm 0.01 \mu_B$.

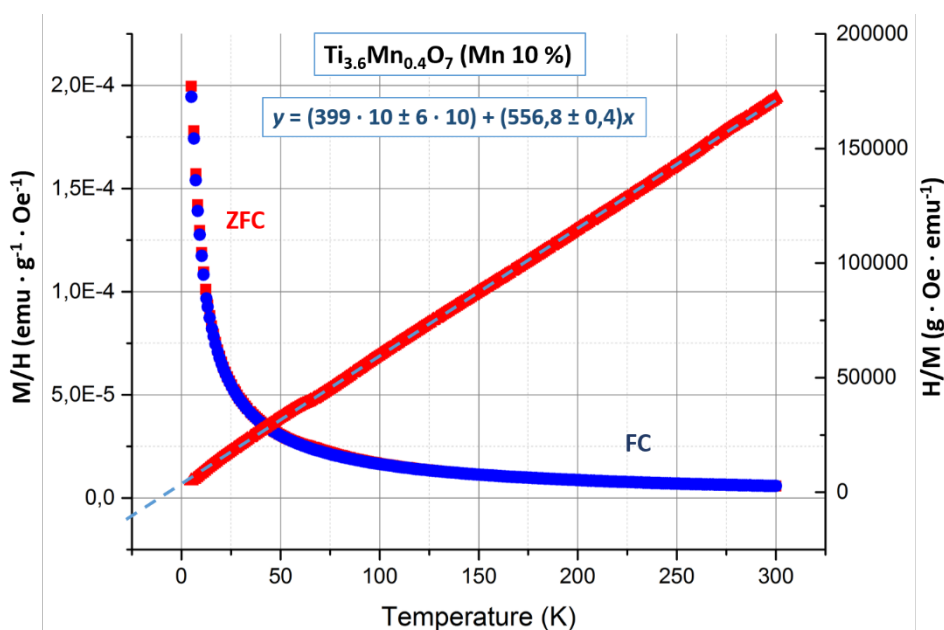


Figura 4.38 Resultados de las medidas de susceptibilidad magnética frente a T en condiciones de ZFC (rojo) y FC (azul) de una muestra $\text{Ti}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_7$. Se incluyen la inversa de la curva ZFC (rojo) y un ajuste lineal de esta curva.

Antes de calcular el momento magnético teórico de la fase, se debería conocer con exactitud el estado de oxidación del Mn presente en la estructura. El dopante se añadió al gel de partida en forma de Mn(II). Si el manganeso no hubiera sufrido cambios en su estado de oxidación durante todo el proceso sintético, se habría introducido en las partículas un metal de transición d^5 , que podría encontrarse en configuración de bajo spin o alto spin. En el primer caso, bajo spin, en un entorno octaédrico el Mn(II) tendría como número cuántico de spin $S = 1/2$. En configuración de alto spin, en cambio el Mn(II) tendría $S = 5/2$. La siguiente

consideración que habría que hacer es si este Mn(II) está sustituyendo al Ti(IV) o al Ti(III) de la fase original. No se han encontrado trabajos donde se considere este aspecto, por lo que se asumirá que ambas situaciones son posibles. Para calcular el momento magnético efectivo teórico se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Ec(2)} \quad \mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2(\text{Mn(II)}) \cdot 0.1 + \mu_{\text{eff}}^2(\text{Ti(III)}) \cdot x} \mu_B$$

El factor 0.1 que multiplica al momento teórico del Mn(II) viene determinado por la composición obtenida por EDS (ver sección anterior). El momento teórico del Mn(II) en configuración de BS, sin considerar la contribución orbital, es $\mu_{\text{efec.}}^t = 1.732 \mu_B$, mientras que en configuración de AS sería $\mu_{\text{efec.}}^t = 5.92 \mu_B$. Si se considera que el Mn(II) sustituye al Ti(IV), entonces x sigue siendo igual a 0.5, como sucedía en la muestra libre de dopantes. Por el contrario, si se considera que el Mn(II) sustituye preferentemente al Ti(III) entonces x sería igual a 0.4. No se pueden descartar situaciones intermedias donde el Mn(II) sustituya parcialmente tanto al Ti(III) como al Ti(IV). Los valores del momento magnético teórico para las distintas configuraciones se recogen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores del momento magnético teórico de la fase $\text{Ti}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_7$, calculados en función de la especie a la que sustituye el dopante y de la configuración de spin

Sustitución Preferente	Bajo Spin	Alto Spin
Mn (II) sustituye a Ti(III)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = 1.22 \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = 2.16 \mu_B$
Mn(II) sustituye a Ti(IV)	$\mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = 1.34 \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{calc.}} = 2.23 \mu_B$

A la vista de estos resultados, la configuración que arroja un valor en mejor acuerdo con el momento magnético experimental es en la que el Mn(II) en alto spin sustituye al Ti(III). En cualquier forma, estos resultados no son concluyentes ya que existen otros muchos factores que pueden estar influyendo en el momento magnético del material como puede ser la presencia de Mn (III). A falta de una caracterización más profunda, únicamente se puede afirmar que el momento magnético experimental obtenido podría ser explicado de acuerdo a una fase de composición $\text{Ti}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_7$ de acuerdo con la configuración propuesta. El ciclo de magnetización frente a campo aplicado de esta muestra a 200 K presenta el aspecto característico de un PM (figura 4.39). En el ciclo a 5 K, se puede llegar a detectar cierta histéresis, pero es demasiado leve como para poder atribuirla a ningún fenómeno. La curva a campos elevados presenta cierta

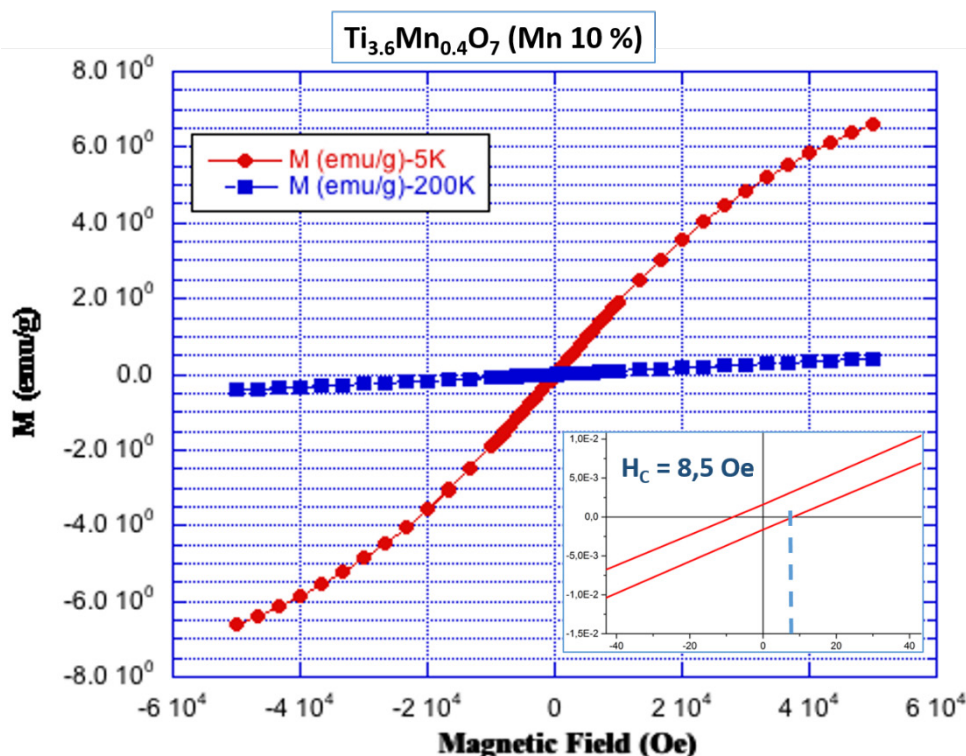


Figura 4.39 Ciclos de magnetización frente al campo de una muestra de $Ti_{3.6}Mn_{0.4}O_7$ a 5 K (rojo) y 200 K (azul). En el recuadro se incluye un detalle del ciclo a 5 K.

tendencia a la saturación aunque no se alcanza. Esto podría ser debido a pequeñas interacciones FM de muy corto alcance o a fenómenos superficiales.

Por último, se realizó la medida de la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura a 1000 Oe en una muestra dopada con un 10 % de Cr. El resultado de esta medida se recoge en la figura 4.40. De nuevo, como en el caso de la fase dopada con Mn, parece romperse el orden AFM que se observaba en la fase libre de dopantes. Las medidas realizadas en condiciones ZFC y FC transcurren por el mismo camino. Sin embargo, al realizar la inversa de la susceptibilidad en condiciones ZFC, se pueden detectar cambios en la pendiente de la curva. Estos cambios podrían estar asociados a estados de orden magnético de baja intensidad, que requerirían un estudio más profundo para su caracterización.

Al extrapolar el ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad para $y = 0$, se obtiene $\theta = -40.4$ K. Esto puede ser debido a la existencia de interacciones AFM de baja intensidad. Mediante la pendiente de este ajuste, se obtiene que el momento magnético efectivo del material es $\mu_{\text{efec.}}^{\text{exp.}} = 2.58 \pm 0.02 \mu_B$. Para calcular el momento magnético teórico se consideró, en primer lugar, que todo el Cr presente permanece en el estado de oxidación en el que se añadió al gel del que proviene la muestra, es decir, Cr(III). Este elemento es un metal de transición d^3 y, por tanto, con número cuántico de spin $S = 3/2$ en coordinación octaédrica.

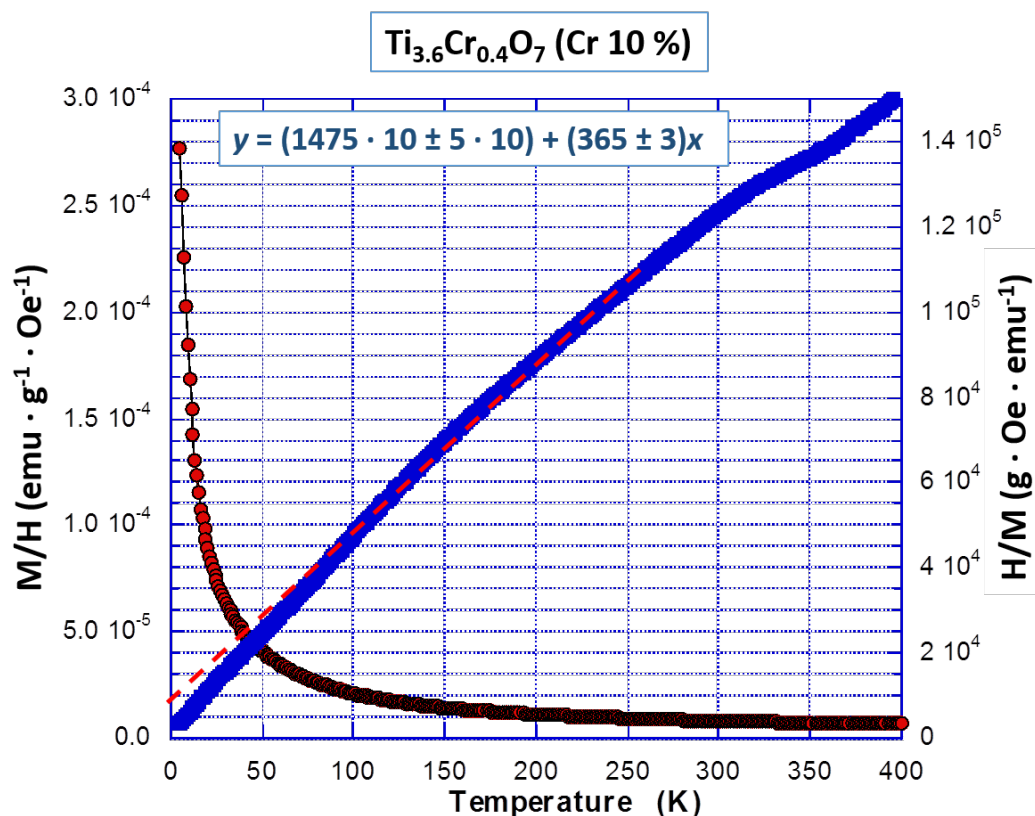


Figura 4.40 Resultados de las medidas de susceptibilidad magnética frente a T en condiciones de ZFC y FC (coincidentes, en rojo) de una muestra $\text{Ti}_{3.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_7$. Se incluyen la inversa de la curva ZFC (azul) y un ajuste lineal de esta curva.

De esta forma, sin tener en cuenta la contribución orbital al momento magnético, el Cr(III) tendría $\mu_{\text{efec.}}^t = 3.873 \mu_B$. Para aplicar la Ec(2), sustituyendo el momento magnético del manganeso por el del cromo, se deberían realizar las mismas consideraciones que en el caso anterior. Es decir, valorar si el Cr(III) está sustituyendo al Ti(III) o al Ti(IV) de la fase original. Sin embargo, al realizar los cálculos se observa que ambas situaciones darían como resultado un momento magnético teórico sensiblemente más bajo que el valor experimental obtenido. Cuando se obtiene el momento magnético teórico más elevado, es decir, si el Cr(III) sustituye al Ti(IV), el valor resultante es: $\mu_{\text{efec.}}^t = 1.732 \mu_B$. Aun asumiendo la improbable reducción del Cr(III) a Cr(II), el momento magnético calculado seguiría siendo menor al obtenido experimentalmente: $\mu_{\text{efec.}}^t = 1.97 \mu_B$. A la vista de estos resultados, y a falta de un estudio pormenorizado del comportamiento magnético de la fase, el dato del momento magnético experimental podría sugerir la presencia de un óxido de Cr segregado en el material y que no se haya detectado por DRX o en el estudio por microscopía electrónica. Se ha comentado en numerosas ocasiones durante la discusión previa, que la segregación de fases secundarias en la síntesis de esta fase dopada es relativamente común, por lo que es posible que, aunque la presencia de esta impureza pasase desapercibida en los

difractogramas, estuviera presente y se manifestara en la caracterización magnética.

El comportamiento de los ciclos de magnetización frente al campo aplicado es muy similar al observado en las muestras dopadas con Mn (figura 4.41). A 100 K, la gráfica recoge el comportamiento de un PM. Al disminuir la temperatura hasta los 2 K, el ciclo, con un campo coercitivo desdeñable, muestra cierta tendencia a la saturación, lo que podría indicar interacciones FM débiles de corto alcance o fenómenos de superficie.

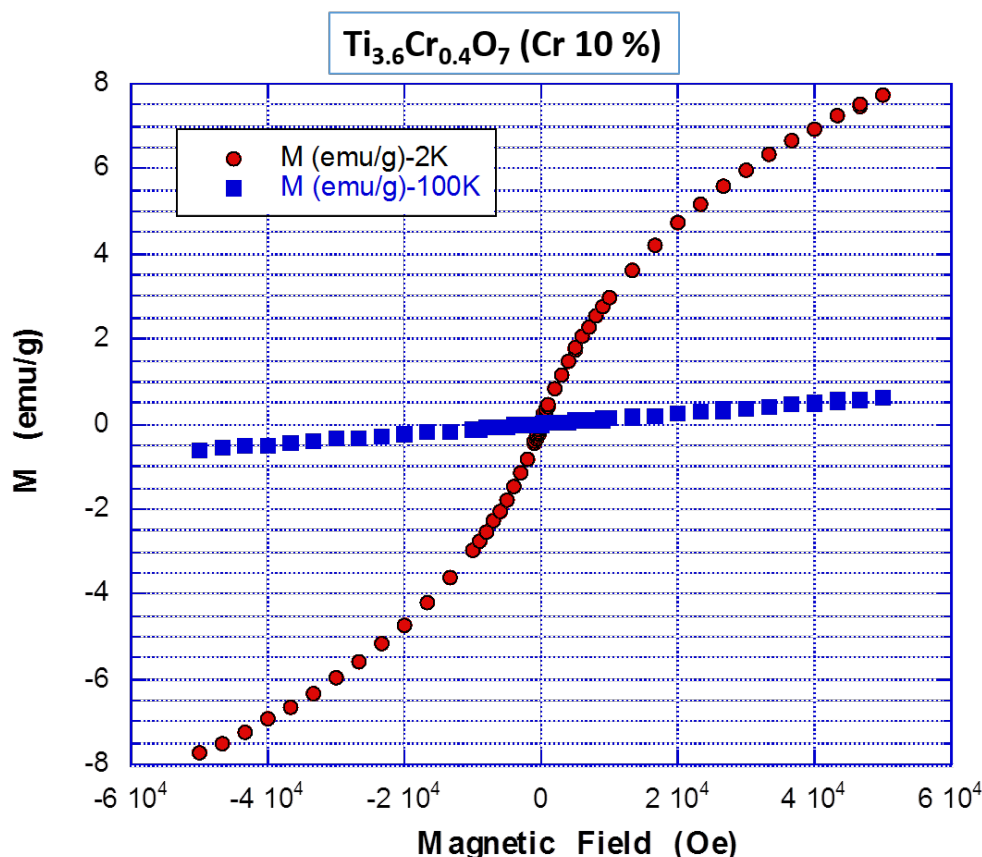


Figura 4.41 Ciclos de magnetización frente al campo de una muestra de $\text{Ti}_{3.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_7$ a 2 K (rojo) y 100 K (azul).

Además de las muestras que contienen planos CS, como las fases Ti_4O_7 , se han obtenido partículas de composición Ti_3O_5 que parecen cristalizar en la estructura $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$, anasovita, que no presenta planos CS. En la figura 4.42 se recogen las representaciones de la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura en condiciones ZFC y FC, y las inversas de estas curvas, de una muestra con 5 % de sustitución de Ti por Mn. Tanto la curva FC como la ZFC presentan una disminución de la susceptibilidad que comienza a $T_{\text{irr}} = 234.25$ K y que, en ambos casos, alcanza el mínimo a 159.24 K. Esta temperatura puede identificarse con una T_N que marca una transición AFM. A partir de este punto ambas curvas divergen, apareciendo una segunda transición que podría asignarse

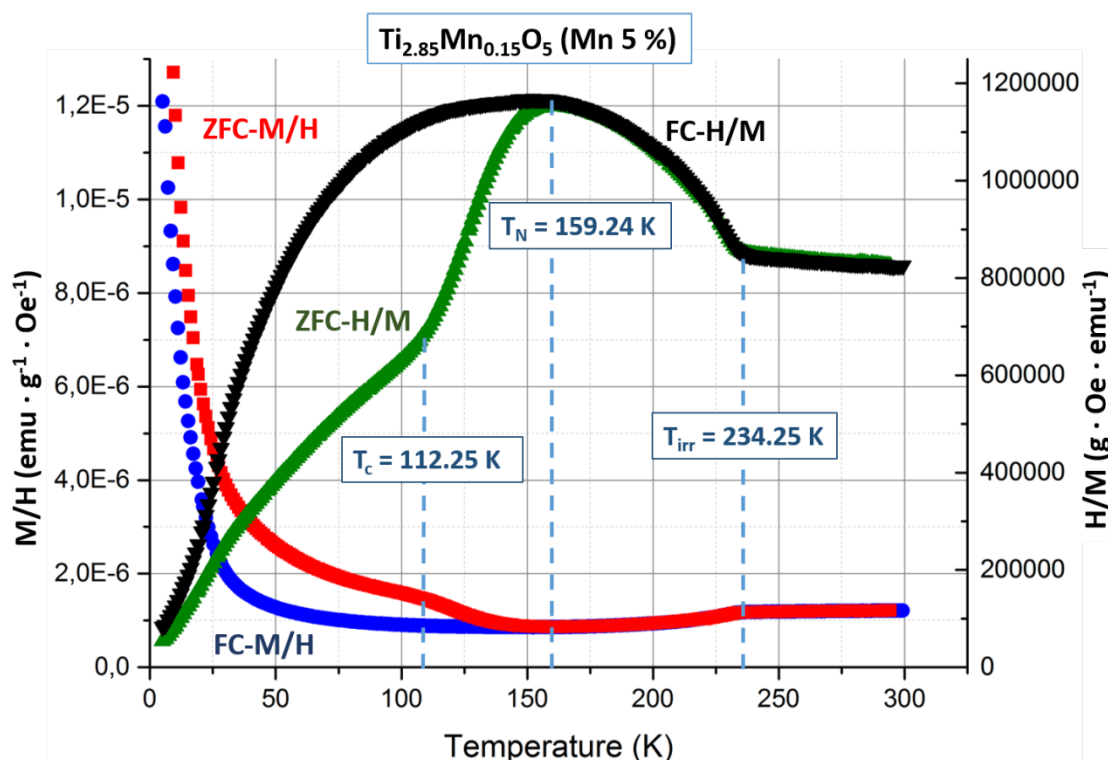


Figura 4.42 Resultados de las medidas de susceptibilidad magnética frente a T en condiciones de ZFC (rojo) y FC (azul) de una muestra $\text{Ti}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_5$. Se incluyen las inversas de estas curvas (verde y negro respectivamente) y se han señalado las distintas temperaturas a las cuales se detectan transiciones de fase magnética.

a un estado ferri o ferromagnético con temperatura de Curie, $T_c = 112.5$ K. La bibliografía encontrada sobre el comportamiento magnético del sistema se centra en la transición semiconductor-metal que tiene lugar cerca de 187°C , más allá del rango de temperatura de las medidas realizadas. No se aprecia variación en el comportamiento magnético entre las muestras anasovita con y sin dopaje con Mn [48]. También se han podido encontrar trabajos que estudian esta misma transición en fases dopadas con V [49] o con Cr [50], pero en ningún caso se preocupan de analizar la zona de bajas temperaturas. Parece, por tanto, que el comportamiento observado podría deberse a la presencia de una mezcla de fase o a que la fase $\alpha\text{-Ti}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_5$ presentara estas transiciones complejas entre dos estados magnéticos distintos.

En la figura 4.43 se recogen los ciclos de magnetización frente al campo aplicado para esta misma muestra. La medida realizada a 200 K, por debajo de la temperatura de Neel del material, muestra un el comportamiento paramagnético esperado. El análisis realizado a 5 K, por debajo de la transición atribuida a una temperatura de Curie, la gráfica presenta un ciclo de histéresis muy estrecho (ver recuadro de la figura 4.42) con un campo coercitivo de cerca de 50 Oe y una magnetización a la saturación de $0.05 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$.

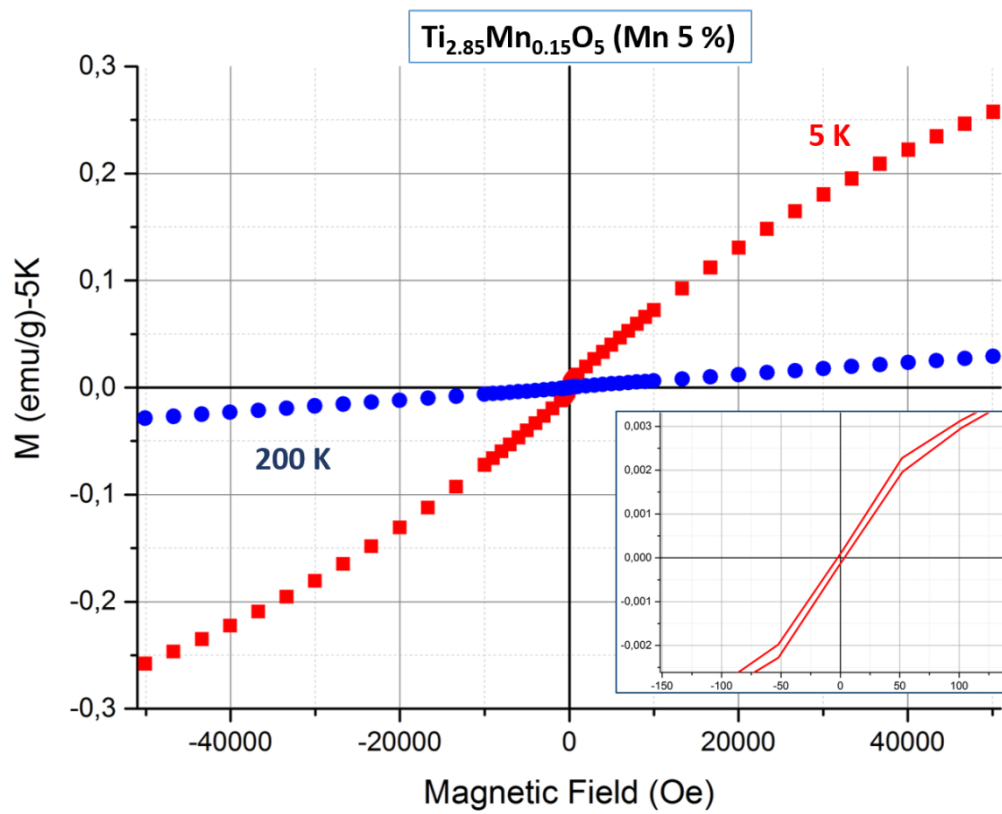


Figura 4.42 Ciclos de magnetización frente al campo de una muestra de $\alpha\text{-Ti}_{2.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_5$ a 5 K (rojo) y 200 K (azul). En el recuadro se incluye un detalle de la zona central del ciclo a 5 K.

5 CONCLUSIONES

Del conjunto de resultados, se puede concluir que se ha puesto a punto un método de síntesis en vía acuosa mediante el cual se obtiene, en un proceso de una sola etapa, un nanocomposite compuesto por nanopartículas del sistema Ti_nO_{2n-1} , embebidas en una matriz de carbono amorfo. La estrategia de síntesis desarrollada consiste en un método sol-gel en el que se utiliza el polímero PEI para encapsular los precursores. La calcinación en ausencia de O_2 de este polímero limita el crecimiento de las partículas y proporciona la atmósfera reductora necesaria para la obtención del sistema buscado. Se han conseguido incluir otros metales de transición, Mn y Cr, en las fases sin que, aparentemente se produzcan cambios estructurales hasta porcentajes de sustitución del 10 %.

Se han conseguido optimizar las condiciones de síntesis para obtener dos fases de óxidos de titanio reducidos. El término de $n = 4$ (A-1) de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} , se estabiliza utilizando N_2 como corriente de gas inerte, $1025\text{ }^{\circ}C$ de temperatura de calcinación y rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$. Al disminuir la temperatura del tratamiento, se obtienen mezclas de fases de distintos términos menos reducidos del sistema. El análisis por microscopía electrónica de transmisión, pone de manifiesto que la correcta homogeneización del gel es un factor clave para conseguir la menor dispersión de tamaños posible de las partículas embebidas en la matriz de carbono, de 5 a 20 nm. La morfología de las nanopartículas del sistema se ha conseguido controlar mediante la inclusión de iones cloruro en el gel precursor. Esto provoca una disminución de la dispersión de tamaños de las partículas y que presenten una morfología facetada. Pese a las dificultades encontradas para conseguir una serie de giros completa y caracterizar la estructura de las partículas en todos sus ejes de zona característicos, la difracción de electrones y la simulación de imágenes parecen apoyar los resultados de DRX. La determinación del estado de oxidación mediante EELS, parece estar de acuerdo con el contenido en Ti(III) esperado para esta fase. El análisis por EDS pone de manifiesto que las nanopartículas de la fase Ti_4O_7 , se han conseguido dopar con hasta un 10 % de Mn o Cr, sin que, aparentemente, cambie su estructura. Sin embargo, la inclusión de estos elementos en la estructura parece romper el orden magnético. Lo que estaría de acuerdo con el análisis composicional e indicaría la inserción de estos elementos en la estructura de la fase.

Al sustituir el N_2 por Ar como corriente de gas inerte, y manteniendo el resto de parámetros de la síntesis, se obtiene una fase más reducida de estequiometría

Ti₃O₅. Esta fase parece cristalizar según el polimorfo α -Ti₃O₅ de estructura anasovita, por lo que dejaría de ser un sistema CS. La dispersión de tamaño de partícula y la morfología de las mismas, no parecen verse afectadas de la misma manera que las fases anteriores por la presencia de iones Cl⁻. En este caso, su inclusión en el gel precursor no parece reducir el tamaño medio de las nanopartículas ni provocar la aparición de la morfología facetada. Este sistema se ha conseguido dopar con hasta un 10 % de Mn, sin que se produzcan cambios evidentes en su estructura. La respuesta magnética de este material no se ve afectada por la inclusión de Mn. No se han conseguido encontrar trabajos previos sobre la estructura magnética de esta fase, por lo que a falta de una caracterización más profunda, sólo se ha podido determinar la aparente coexistencia de dos órdenes magnéticos, uno AFM a mayor temperatura y otro FM a temperaturas inferiores.

Los intentos de eliminación de la matriz de carbono amorfo se han llevado a cabo siguiendo tres métodos distintos: digestión con disolución piraña ácida, con disolución piraña básica y combustión de la matriz. Tanto el primero como el último de ellos, parecen ser altamente eficaces en la eliminación del carbono amorfo. Sin embargo, la caracterización por HRTEM parece indicar que, al menos la superficie de las partículas, se ve reoxidada dando lugar a TiO₂ rutilo. La ventaja principal de la combustión de la matriz frente a la digestión con disolución piraña ácida es que en la primera no parece producirse sinterización y fusión entre partículas. Por lo tanto, esta línea parece la más prometedora y se está trabajando para intentar optimizar los parámetros que la gobiernan. La digestión de la matriz por acción de disolución piraña básica, no consigue eliminar la matriz de carbono, o si lo hace, destruye también las nanopartículas de la fase.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.D. Wadlsley. *Non-Stoichiometric Compounds* (Ed. L. Mandelcorn), **1964** p. 98, Academic Press, London.
- [2] A.D. Wadlsley. *Helvetica Chimica Acta, Werner Centenary Volume*. **1967** p. 208.
- [3] A. Magnèli. *Arkiv För Kemi*. **1949** (1) 513.
- [4] A. Magnèli. *Acta Crystallographica*. **1951** (4) 447.
- [5] S. Andersson, B. Collin, U. Kuylensstierna and A. Magnèli. *Acta Chemica Scandinavica*. **1957** (11) 1641.
- [6] S. Andersson, B. Collin, G. Kruse, U. Kuylensstierna, A. Magnèli, H. Pestmalis and S. Asbrink. *Acta Chemica Scandinavica*. **1957** (11) 1653.
- [7] S. Andersson and J. Galy. *Journal of Solid State Chemistry*. **1970** (1) 576.
- [8] B. G. Hyde and S. Andersson. *Inorganic Crystal Structures*. (Ed. Wiley) **1989** p. 98, New York, EE.UU.
- [9] A. Magnèli. *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Crystals*. (Ed.L. Eyring and M. O'Keefe) **1970** p. 148, North-Holland, Amsterdam.
- [10] A. Magnèli and S. Asbrink. *Acta Crystallographica*. **1959** (12) 575.
- [11] S. H. Hong & S. Asbrink. *Acta Crystallographica B*. **1982** (38) 2570–2576.
- [12] M. Onoda. *Journal of Solid State Chemistry*. **1998** (136) 67–73.
- [13] K. Tanaka, T. Nasu, Y. Miyamoto, N. Ozaki, S. Tanaka, T. Nagata, F. Hakoe, M. Yoshikiyo, K. Nakagawa, Y. Umeta, K. Imoto, H. Tokoro, A. Namai, and S. Ohkoshi. *Crystal Growth & Design*. **2015** (15) 653-657.
- [14] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe and H. Tokoro. *Nature Chemistry*. **2010** (2) 539.
- [15] A.A. Gusev, E.G. Avvakumov, A.ZH. Medvedev, and A.I. Masliy. *Chemistry of Sustainable Development*. **2004** (12) 313-318
- [16] F.C. Walsh and R.G.A. Wills. *Electrochimica Acta*. **2010** (55) 6342.
- [17] K. Ellis, A. Hill and J. Hill. Manufacturing method, vol. US 0,231,938A1 (**2007**).
- [18] T. Partington. Electrode for a battery, vol. GB 2371402A (**2002**).
- [19] X. Li, A. Li Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang, J. Zhang. *Electrochimica Acta*. **2010** (55) 5891.
- [20] S.R. Ovshinky, B. Aladjov, S. Venkatcsan, B. Tekkanat, M. Vijan, H. Wang, S.K. Dhar. vol. US 7,201,857B2 (**2007**).
- [21] M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura and M. Inagaki *Applied Catalysis B: Environmental*. **2009** (88) 160-164.
- [22] J.M. Jaksic, N.V. Krsajic, L.M. Vracar, S.G. Neophytides, D. Labou, P. Falaras, M.M. Jaksic. *Electrochimica Acta*. **2007** (53) 349.
- [23] L.M. Vracar, N.V. Krsajic, V.R. Radmilovic, M.M. Jaksic. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2006** (587) 99.
- [24] T. Ioroi, T. Akita, M. Asahi, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda. *Journal of Power Sources*. **2013** (223) 183-189.

- [25] Acceso el 24/01/2017, <http://www.vector-corrosion.com>
- [26] S. Harada, K. Tanaka and H. Inui. *Journal of Applied Physics*. **2010** (108) 083703.
- [27] F. Serrano-Sánchez, M. Gharsallah, N. M. Nemes, F. J. Mompean, J. L. Martínez y J. A. Alonso. *Applied Physics Letters*. **2015** (106) 083902.
- [28] Q. Zhao, P. Wu, B. L. Li, Z.M. Lu, E. Y. Jiang. *Journal Applied Physics*. **2008** (104) 073911/1–073911/5.
- [29] M. Parras, Á. Varela, R. Cortés-Gil, K. Boulahya, A. Hernando and J.M. González-Calbet. *The Journal of Physicla Chemistry Letters*. **2013** (4) 2171-2176.
- [30] Z. Wang, J. Tang, Y. Chen, L. Spinu, W. Zhou and L.D. Tung. *Journal of Applied Physics*. **2004** (95) 7384.
- [31] S. Tominaka, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, and Kazunari Yamaura. *Angewandte Chemie International Edition*. **2011** (50) 7418-7421.
- [32] W.-Q. Han Y. Zhang. *Applied Physical Letters*. **2008** (92) 203117–203119.
- [33] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, and H. Tokoro. *Nature*. **2010** (2) 539.
- [34] G. Hasegawa, T. Sato, K. Kanamori, K. Nakano, T. Yajima, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, and K. Nakanishi. *Chemistry of Materials*. **2013** (25) 3504-3512.
- [35] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han *et al.* *Nature Nanotechnology*. **2010** (5) 148-153.
- [36] D. Portehault, V. Maneeratana, C. Candolfi, N. Oeschler, I. Veremchuk, Y. Grin, C. Sanchez y M. Antonietti. *ACS Nano*. **2011** (11) 9052-9061.
- [37] K. J. Seu, A. P. Pandey, F. Haque, E. A. Proctor, A. E. Ribbe, and J. S. Hovis. *Biophysical Journal*. **2007** (92) 2445-2450.
- [38] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, and Y. Gogotsi. *Nature Nanotechnology*. **2011** (7) 11.
- [39] Michael A. Reshchikova and Hadis Morkoç. *Applied Physical Reviews*. **2005** (97) 061301.
- [40] I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, O. I. Yaskiv, Dong-Bok Lee, O. V. Tkachuk, and Chen Li. *Materials Science*. **2009** (45) 562-570.
- [41] I. E. Grey, C. Li, and I. C. Madsen. *Journal of Solid State Chemistry*. **1994** (113) 62-73.
- [42] B. Granier, R. Renard, and J. Coutures. *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires*. **1980** (17) 235.
- [43] I. E. Grey and A. F. Reid. *Journal of Solid State Chemistry*. **1976** (17) 343-352.
- [44] Stoyanov et al. *American Mineralogist*, **2007** (92), 577-586
- [45] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 3rd ed., Springer, New York, **2011**.
- [46] S. Tominaka et al. *Materials Horizons*. **2014** (1), 106-110.
- [47] L. K. Keys and L. N. Mulay. *Physical Review*. **1967** (154) 453-456.
- [48] L. K. Keys. *Physics Letters*. **1967** (24A) 628-630.
- [49] M. Onoda, Y. Ogawa and K. Taki. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **1998** (10) 7003-7013.

[50] G. P. Shveirin, D. G. Kellerman, V. S. Gorshkov, and V. A. Perelyaev. *Journal for Inorganic and General Chemistry*. **1987** (544) 21-27.

Anexo I:
Técnicas Experimentales

En este anexo es un compendio de las técnicas utilizadas en la caracterización estructural, microestructural y funcional de los sistemas descritos en cada capítulo. La descripción de cada una de las técnicas está acompañada de las condiciones particulares en las que se realizaron las medidas, referida a cada uno de los capítulos dónde se aplicaron. En algunos casos también se incluye una breve descripción del instrumento que se usó en la aplicación cada una de estas técnicas.

No todas las medidas fueron realizadas personalmente por el autor de esta tesis. La mayoría de las técnicas de caracterización fueron llevadas a cabo en centros especialmente dedicados a ellas o se pudieron realizar dentro del marco de colaboraciones con otros grupos de investigación. Estas instituciones se citarán en la sección correspondiente.

1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLICRISTAL

La identificación de la o las estructuras presentes en los productos de cada una de las síntesis llevadas a cabo durante la realización de este trabajo se llevó a cabo por difracción de rayos X. La inmensa mayoría de los difractogramas de rayos X de policristal incluidos en la tesis, salvo las excepciones que se mencionarán más adelante, se realizaron en el Centro de Apoyo a la Investigación de Difracción de Rayos X (CAI-DRX) de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM [1]. En esta instalación se han utilizado los siguientes equipos:

- Difractómetro PANalitycal X'Pert Powder: Difractómetro con configuración θ/θ y óptica Bragg-Brentano de rendijas fijas con monocromador secundario y detector sellado de Xenón, cuenta con un spinner para rotar las muestras mientras se miden. La fuente de emisión utilizada es de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) con condiciones de trabajo de 45 KV y 40 mA. Los difractogramas se adquirieron en el intervalo $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ con tamaño de paso de 0.04° y tiempo por paso de 2 s.
- Difractómetro Philips PW 1830: Difractómetro con configuración θ/θ y óptica Bragg-Brentano con fuente de emisión de cobre. Los difractogramas se adquirieron en las mismas condiciones que en el caso anterior. En este equipo se realizaron los difractogramas de las figuras del capítulo IV: 4.12-4.14, 4.18 y 4.19.

- Difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD: Equipo con radiación $K\alpha_1 + K\alpha_2$ o $K\alpha_1$. Este equipo consta de un tubo de cobre *LFF* ("Long Fine Focus") trabajando a 45 kV y 40 mA. Está equipado con un monocromador primario de germanio 111 y un detector rápido *X'Celerator* con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de 2.122° , trabajando en modo barrido. Este equipo se utilizó para realizar el difractograma del capítulo III recogido en la figura 3.13. La medida se realizó barriendo entre $5^\circ < 2\theta < 120^\circ$, con tamaño de paso de 0.017 a 0.033° y 100 s por paso. El refinamiento del difractograma se realizó por el método Rietveld [2] utilizando el programa FULLPROF [3].

1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

En un microscopio electrónico de transmisión [4] existen dos modos de trabajo: microscopía electrónica de transmisión convencional, CTEM (*Conventional Transmission Electron Microscopy*) y microscopía electrónica de transmisión en modo barrido, STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). En cualquiera de estos dos modos, la información obtenida depende del poder de resolución del microscopio, de la homogeneidad cromática del haz, y de parámetros relacionados con el material objeto de estudio, tales como espesor, estabilidad de la muestra bajo el haz de electrones, etc. En modo CTEM, un haz paralelo (figura A1.1a) incide sobre la muestra iluminando un área amplia. En modo STEM, la muestra se ilumina con un haz convergente o sonda electrónica (figura A1.1b) de pequeño tamaño, es decir, se ilumina un área pequeña de la misma y se barre o escanea sobre ella.

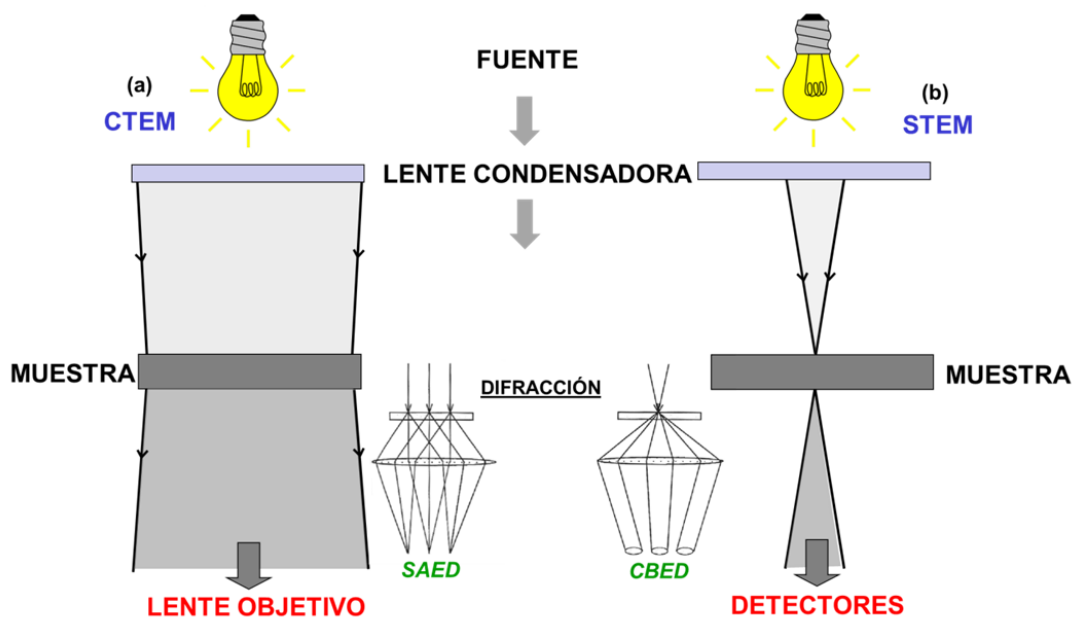


Figura A1.1 Representación esquemática de los modos de trabajo en microscopía electrónica de transmisión: (a) CTEM y (b) STEM [5].

En cualquiera de los dos modos, la fuente emite un haz de electrones que, después de reducir su tamaño, al pasar por las lentes condensadoras, da lugar a una onda de salida que incide en la muestra. La muestra difracta la onda incidente obteniéndose, en el plano focal posterior, un diagrama de difracción: diagrama de difracción de electrones de área seleccionada, SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) en modo TEM y diagrama de difracción de haz convergente, CBED (*Convergent Beam Electron Diffraction*) en modo STEM, ya que la sonda de electrones es convergente (figura A1.1b), es decir, está constituida por discos en lugar de puntos discretos como en CTEM (figura A1.1a).

En modo CTEM, la imagen se forma cuando tras la interacción, el haz atraviesa la lente objetivo, situada por debajo de la muestra, obteniéndose la onda de salida que contiene información de la estructura de la muestra. Esta onda se propaga a través de la lente objetivo al plano focal posterior, en el que se obtiene el diagrama de difracción, y luego al plano imagen, en el que se obtiene la imagen. La imagen y el diagrama SAED se relacionan matemáticamente mediante una transformada de Fourier [4]. Se pueden seleccionar los haces electrónicos correspondientes a distintos máximos de difracción del SAED para formar la imagen CTEM. El modo de trabajo en el que se selecciona el haz directo de patrón de difracción de electrones y alguno de los máximos se denomina HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*).

En modo STEM, la intensidad difractada se registra directamente en un detector, de forma que la imagen es el mapa de distribución de la intensidad de la señal en el plano XY. Es posible utilizar distintos detectores, en función del intervalo angular de intensidad que se recoja. De forma general, podemos hablar de detectores anulares de campo oscuro, ADF (*Annular Dark Field*) y de campo claro (BF). Esto conlleva la obtención de distinto tipo de información. Como además es posible emplear simultáneamente distintos detectores de diferente intervalo angular, se pueden obtener, al mismo tiempo, distintas imágenes que proporcionan información complementaria.

En la figura A1.2a se resume los sistemas de detección más empleados en STEM. Si se utiliza un detector BF el haz es prácticamente paralelo, por lo que imperan los mecanismos de contraste descritos para el CTEM. Sin embargo, al utilizar un detector ADF, se está recogiendo intensidad difractada a mayores ángulos evitando así el registro de la intensidad difractada a ángulos bajos, que implicaría contraste de fase. A medida que aumenta el ángulo de colección nos alejamos del contraste coherente producido por un haz paralelo. Así, con un detector anular de ángulo alto HAADF (*High Angle Annular Dark Field*) se recoge la intensidad

difractada a altos ángulos (entre 70 y 200 mrad aproximadamente). Los electrones difractados a ángulo alto provienen, en su mayoría, del fenómeno de difracción de Rutherford, es decir, son electrones que pasan muy cerca del núcleo de los átomos (ver Figura A1.2b) y su intensidad y, por tanto, el contraste generado en la imagen, es sensible al número atómico (Z). En concreto, el contraste en una imagen HAADF depende fundamentalmente de Z^ξ , donde ξ varía entre 1.5 y 2. Por este motivo, se considera que el contraste en la imagen es, aproximadamente, proporcional a Z^2 y habitualmente se denomina a estas imágenes como “de contraste en Z ”. En estas imágenes, los elementos pesados aparecen siempre brillantes sobre un fondo oscuro y es posible diferenciar en intensidad dos elementos distintos, siempre que la diferencia en Z sea, de acuerdo con la mayoría de los autores, del orden de 20 unidades. De este modo, la interpretación del contraste en la imagen es mucho más directa que el contraste de fase y aporta información cualitativa analítica, no accesible en una imagen HRTEM.

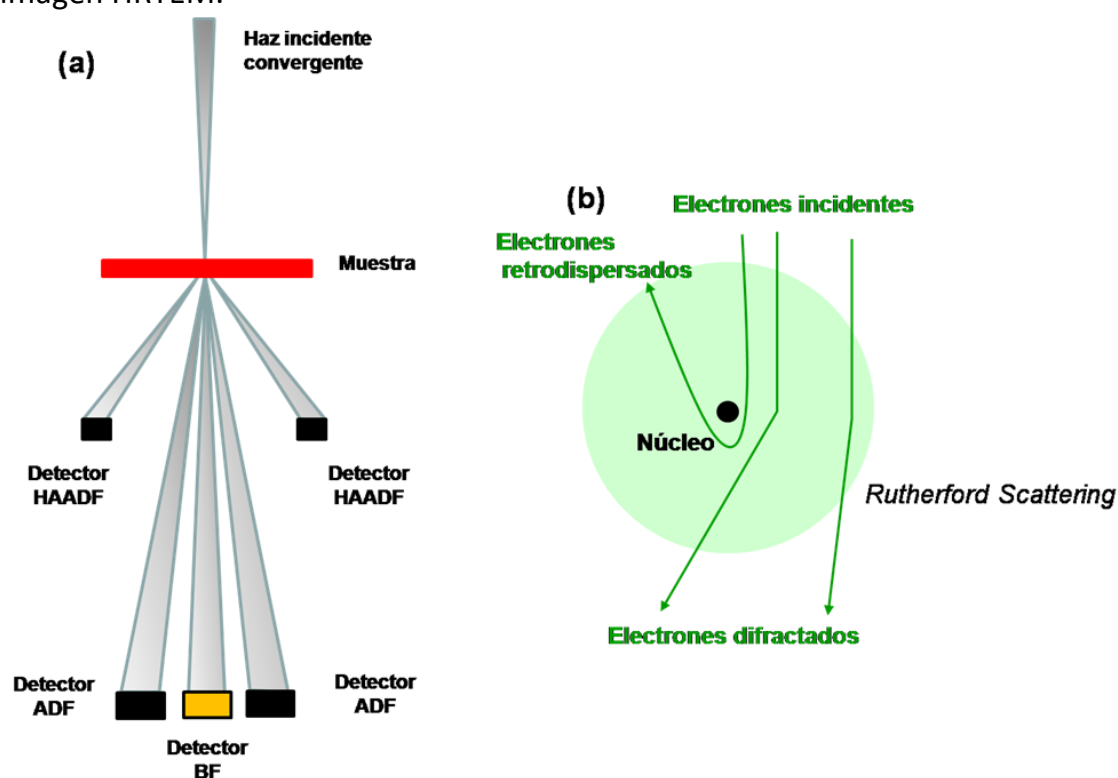


Figura A1.2 (a) Representación esquemática de los detectores STEM: BF, ADF y HAADF; (b) representación esquemática del fenómeno de dispersión de Rutherford [5]

La resolución de los microscopios electrónicos de transmisión estaba limitada, hasta hace aproximadamente una década, a unos dos órdenes de magnitud por debajo de lo que cabría esperar para una longitud de onda determinada, como consecuencia de las aberraciones. En particular, la aberración esférica de la lente objetivo en modo CTEM y de la lente condensadora en modo STEM. La aberración

esférica se produce cuando los haces de electrones más alejados del eje óptico no se enfocan en el mismo punto que aquéllos más cercanos al mismo. Los distintos haces se enfocan en distintos puntos, pero siempre a lo largo del eje óptico. Esto da lugar a que, en vez de un punto, se cree un círculo de confusión que limita la resolución de la imagen.

Además de la información estructural, los microscopios electrónicos tienen acoplados distintos detectores que permiten obtener datos sobre la composición química de la muestras. Esta información se basa en técnicas como EDS y EELS. La descripción de estas técnicas de caracterización composicional se recoge en la sección correspondiente de este Anexo I.

Toda la caracterización estructural por microscopía electrónica de transmisión se realizó en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME). Las imágenes adquiridas en modo CTEM (en muchos casos denominadas simplemente TEM durante la discusión de los resultados) recogidas en los tres capítulos experimentales de este trabajo, se realizaron en tres microscopios:

- JEOL JEM-3000F: Con tensión de aceleración de 300 kV, resolución entre puntos de 0.17 nm en modo TEM sin corrector de aberración. Los experimentos se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). La gran mayoría de las imágenes incluidas en este trabajo se adquirieron en este microscopio.
- JEOL JEM-2100: Con voltaje de aceleración de 200 KV, cañón de electrones termoiónico de LaB_6 y resolución entre puntos de 0.25 nm en modo TEM sin corrector de aberración. Está equipado con una cámara CCD ORIUS SC100 modelo 832. En este microscopio se realizaron las imágenes recogidas en las figuras 3.18-3.21 del capítulo III y en las figuras 4.31-4.32 del capítulo IV.
- JEM GRAND ARM300cF con aberración corregida en la lente objetivo: Con una resolución entre puntos menor a 0.05 nm en modo TEM, brillo de $109 \text{ A/sr} \cdot \text{cm}^2$, estabilidad de alta tensión de 0.4 ppm (P-P), estabilidad de la corriente de la lente objetivo de 0.5 ppm (P-P). Equipado con una cámara de alta resolución CMOS 4096x4096 15 μm . En este equipo se adquirieron las imágenes recogidas en las figuras 3.23-3.25 del capítulo III a un voltaje de 60 KV.

- Las imágenes adquiridas en modo STEM del capítulo II se realizaron en un microscopio JEOL JEM-ARM 200cF (figura A1.3) con aberración corregida en la lente condensadora y cañón de cátodo frío. Los experimentos se llevaron a cabo con voltaje de aceleración de 80 kV para intentar minimizar el daño por radiación en la muestra, con lo que se consigue una resolución espacial en modo STEM de 0.11 nm, en un portamuestras de doble inclinación ($\pm 25^\circ$). Las imágenes HAADF y las imágenes ABF se adquirieron empleando detectores angulares con semiángulos de colección de 90-240 mrad y 11-24 mrad, respectivamente.

El procesamiento de todas las imágenes se ha realizado con el software Digital Micrograph diseñado por Gatan. A partir de éste se han obtenido las transformadas de Fourier (*"Fast Fourier Transform"*, FFT) de las imágenes experimentales.



Figura A1.3 Microscopio JEOL JEM-ARM 200cF del CNME

La preparación de las muestras analizadas se realizó por molienda mecánica en mortero de ágata. Tras lo cual se suspende el sólido policristalino en 1-butnaol, se sonica la suspensión durante 10 min. Para terminar, se depositan una o dos gotas de esta suspensión sobre una rejilla de cobre o níquel con película de carbono.



Figura A1.4 Microscopio JEM-GRAN ARM 300cF del CNME

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN TEXTURAL Y SUPERFICIAL

2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido (*“Scanning Electron Microscopy”, SEM*) de las muestras del capítulo II se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (ICTS-CNME) de la UCM.

En este tipo de microscopía electrónica, el haz de electrones producido por el cañón del microscopio es de menor energía que en el caso de TEM y no atraviesa la muestra. Por el contrario, la señal recibida en los detectores proviene, o bien de los electrones que se ven retrodispersados al interactuar con la muestra, o bien de los llamados electrones secundarios. Estos últimos provienen de los niveles internos de los elementos que constituyen la muestra que se ven eyectados al interactuar inelásticamente con el haz de electrones. La información que se obtiene en estos equipos proviene de la superficie de las partículas de la muestra. Por lo tanto, se puede obtener información de la morfología de las partículas y de su textura externa [6].

La preparación de las muestras consiste en adherir una capa de cinta de carbono sobre el soporte que se situará en el portamuestras. Sobre esta se dispersa la muestra policristalina en seco. Por último, aquellas muestras que no son conductoras, requieren de metalizado con oro. En este caso se utilizó una metalizadora EMITECH K550X durante 60-90 segundos, de tal manera que se eliminan los problemas de carga superficial que se pueden generar en muestras no conductoras.



Figura A1.4 Microscopio JEOL JSM-7600F

Las imágenes recogidas en este trabajo se adquirieron en un microscopio JEOL JSM-7600F con un potencial de aceleración de 5 kV y distancia de trabajo de 4 mm con resolución teórica máxima de 1 nm. Para minimizar los problemas de carga se utilizó además el modo *gentle beam*, con el que está equipado este instrumento. Este modo de trabajo consiste en la aplicación de un potencial eléctrico al portamuestras del microscopio gracias al cual se drenan los electrones que se puedan acumular en la muestra durante la medida, mejorando así la resolución del equipo.

2.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂ POR EL MÉTODO DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

El método BET consiste en la determinación de la cantidad de gas adsorbido, en este caso N₂, necesario para cubrir la superficie interna de los poros accesibles y la superficie externa de las partículas con una monocapa completa. Esta monocapa debe estar unida débilmente al material mediante fuerzas de Van der Waals para que se puede desorber mediante un descenso de la presión. La superficie específica de la muestra, en m² · g⁻¹, se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción-desorción [7].

Las medidas recogidas en todos los capítulos se realizaron tanto en los Servicio Centrales de la Universidad de Cadiz como en el Departamento de Inorgánica y Bioinorgánica de la Fac. de Farmacia de la UCM (grupo de investigación de Biomateriales Inteligentes). En ambos casos se utilizó el mismo equipo, un Micromeritics ASAP 2020. La cantidad de muestra utilizada en cada análisis fue de alrededor de 50 mg. Antes de la medida se realizó un tratamiento de desgasificación a 120 °C durante 12 h. Durante la medida se registraron 40 puntos de equilibrio en el intervalo de 10 a 760 mmHg.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPACIDAD DE UN MATERIAL PROCESADO EN FORMA DE PASTILLA

Para determinar el grado de compacidad de las pastillas conformadas a partir de las muestras del sistema Na_xCo_{1-y}Ni_yO₂ (Capítulo II), se realizaron medidas del volumen real de la pastilla en un picnómetro de He Pycnomatic Thermo Electron (error relativo de la medida, 0.01 %; figura A1.5). Esta caracterización se llevó a cabo en el Departamento de Inorgánica y Bioinorgánica de la Fac. de Farmacia de la UCM (grupo de investigación de Biomateriales Inteligentes).

El funcionamiento de este instrumento se basa en la comparación del volumen de gas admitido por la cámara del equipo antes y después de introducir la pastilla.

Con esta medida del volumen real de la pastilla y conociendo la masa de la misma se puede obtener una medida de la densidad del conformado. Esta densidad se compara con la densidad aparente obtenida al dividir la masa de la pastilla por el volumen externo de la misma. El volumen externo se obtiene midiendo con un pie de rey las dimensiones de la pastilla cilíndrica.

Para obtener las medidas recogidas en la tabla 2.3 del capítulo II, se midió cada pastilla 20 veces.



Figura A1.5 Picnómetro de He Pycnomatic Thermo Electron

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL

3.1 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN CON FUENTE DE IONIZACIÓN (ICP-OES)

Esta técnica se utilizó para la determinación de la relación Na:Co/Ni en las muestras del sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (Capítulo II). Como en todas las técnicas espectrométricas de emisión, los elementos presentes en la muestra son excitados por una fuente de energía para que, tras su relajación de vuelta al estado fundamental, se pueda detectar la emisión de la radiación electromagnética característica de cada uno. La peculiaridad de esta técnica es la utilización de un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) como fuente de energía de excitación [8].

La técnica requiere de un proceso de digestión en ácido que se lleva a cabo en reactores de teflón. Durante este proceso la muestra se disuelve en una cantidad conocida de ácido extrapuro, en el caso de las muestras analizadas HCl. Para realizar las medidas se introduce la muestra líquida de manera continua en un sistema de nebulización donde se forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma, acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático que gracias a la utilización de disoluciones patrón devuelve la concentración de cada analito.

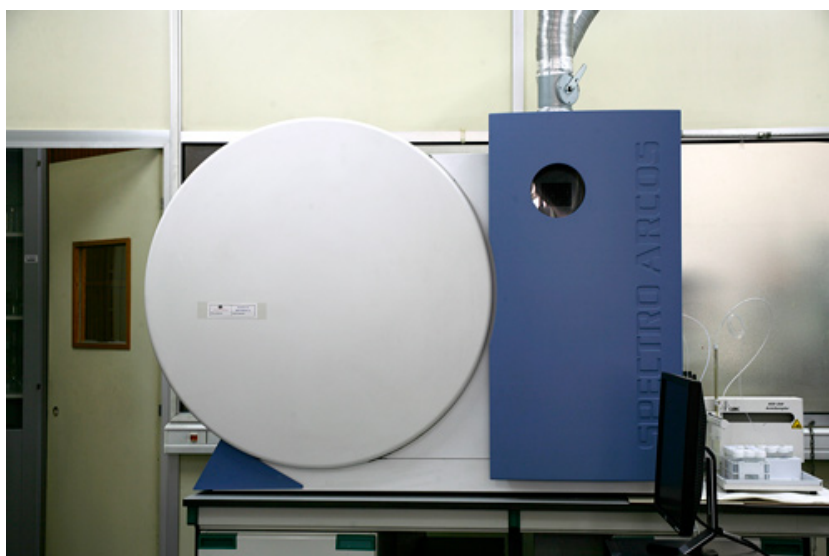


Figura A1.6 Instrumento ICP-OES Perkin Elmer Optima 3300DV acoplado con espectrofotómetro de emisión óptica (OES) SPECTRO Arcos

En el caso que nos ocupa, al ser uno de estos analitos el sodio, se deben tomar precauciones excepcionales para no contaminar la muestra. La abundancia de este elemento en forma de impureza en casi todos los reactivos hace necesario utilizar productos extrapuros y tener especial cuidado en la limpieza de todo el material que entre en contacto con la muestra.

Esta medida se llevó a cabo en el Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de Técnicas Geológicas de la UCM. El instrumento utilizado fue un Perkin Elmer Optima 3300DV acoplado con espectrofotómetro de emisión óptico (OES) SPECTRO Arcos (figura A1.6).

3.2 ANÁLISIS COMPOSICIONAL POR MICROSONDA

Esta técnica de caracterización composicional se utilizó en la determinación de la relación catiónica en el sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (Capítulo II) y en el sistema de óxidos de manganeso (Capítulo III) tanto en las fases birnesita K_xMnO_2 , como en las fases hollandita $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. En ambos sistemas se utilizó el mismo instrumento en condiciones similares.

La técnica consiste en la excitación de los electrones internos de los elementos presentes en la muestra por acción de un haz de electrones. Estos electrones son eyectados del átomo dejando un hueco en un nivel energético interno. Este hueco es ocupado por un electrón de la corteza del átomo emitiendo radiación de rayos X característico de cada especie atómica. La medida se realiza en un microscopio de barrido dedicado que se denomina microsonda.

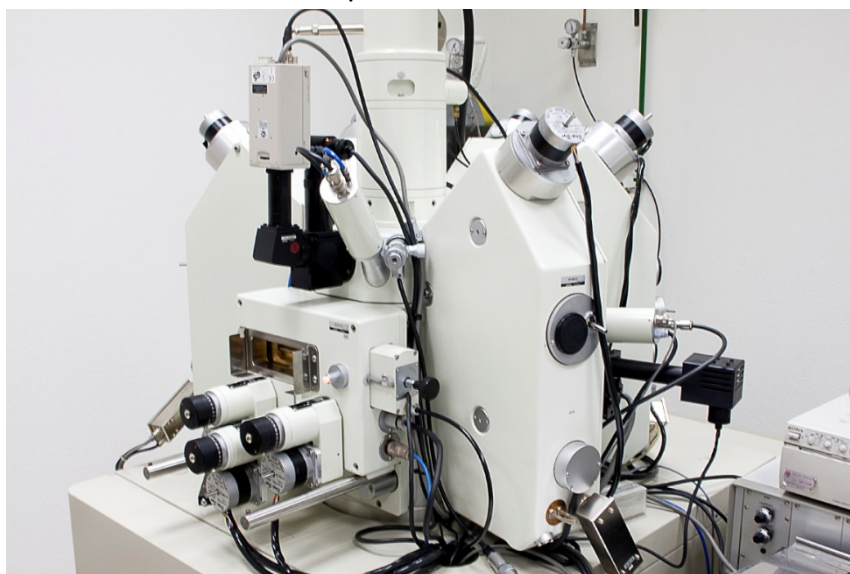


Figura A1.7 Microsonda JEOL Superprobe JXA-8900M

Las medidas se realizaron en un microsonda JEOL Superprobe JXA-8900M (figura A1.7), situado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME). Este instrumento está equipado con cinco espectrómetros (cinco canales) de rayos X de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometer, WDS). Puede aplicar un voltaje de 20 kV y una corriente de 50 μ A sobre un diámetro de 5-10 μ m de la muestra. Se obtiene un análisis cualitativo con estimación semicuantitativa. La ventaja de esta técnica frente al análisis por EDS que se explicará a continuación, es el detector de dispersión de longitudes de onda, lo que permite una mejor separación de las líneas de emisión próximas en energía. De esta manera, se puede determinar la relación atómica de elementos como Mn y Fe cuyas líneas solapan en los espectros EDS.

El resultado de estas medidas es la composición promedio de la muestra por comparación con patrones.

3.3 ESPECTROSCOPÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

Esta técnica utiliza el mismo fenómeno explicado en el apartado anterior. La diferencia radica en que el detector está constituido por un espectrómetro de rayos X que registra el número de energías de los fotones X emitidos localmente por la muestra debido a la incidencia del haz de electrones del microscopio sobre ella. De manera que, al ser una técnica acoplada en un microscopio electrónico, se pueden realizar análisis locales sobre cristales o nanopartículas individuales. La principal desventaja de esta técnica radica en la configuración del detector por número de energía de los fotones emitidos. Esto proporciona una menor resolución entre líneas características que en el caso de la microsonda. Estos rayos X pueden ser detectados y analizados proporcionando información cualitativa o semicuantitativa de la composición química en la región analizada [4].

La relación catiónica a nivel local de los sistemas $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (Capítulo II), óxidos de manganeso K_xMnO_2 y $\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ (Capítulo III) y $\text{M}_x\text{Ti}_{n-x}\text{O}_{2n-1}$ (Capítulo IV) se determinaron por EDS utilizando los detectores acoplados en dos microscopios electrónicos de transmisión:

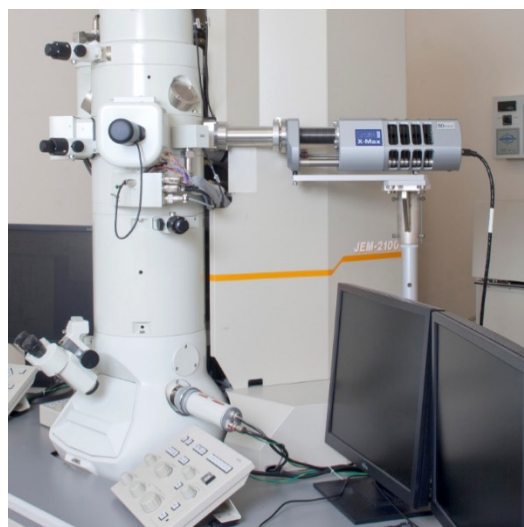


Figura A1.8 Detector Link ISIS 300 acoplado al microscopio JEOL JEM-2100

- JEOL JEM-2100 dotado de un analizador por dispersión de energías de rayos X Link ISIS 300 (figura A1.8). Se analizaron varios cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de adquisición de 100 segundos.
- JEOL JEM-3000F dotado de un detector XEDS Oxford Inca. Al igual que en el caso anterior se analizaron varios cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de adquisición de 100 segundos.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE PÉRDIDA DE ENERGÍA DE LOS ELECTRONES

Simultáneamente al proceso de emisión de radiación de rayos X visto en la sección anterior, el haz incidente que ha provocado la eyección de un electrón desde un nivel interno, modifica su energía. Es decir, experimenta una pérdida energía equivalente a la ganancia del electrón eyectado mediante una interacción inelástica [4]. Esta pérdida de energía depende de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados. De nuevo, se trata de una técnica acoplada a un microscopio electrónico que, para realizar estas medidas debe trabajar en modo STEM. El haz transmitido viaja por la columna del microscopio y se puede focalizar en el espectrómetro EELS (Figura A1.9a) que está constituido por un prisma magnético que desvía los electrones en función de su energía (Figura A1.9b). Los electrones que han experimentado difracción inelástica se desvían a ángulos mayores que aquéllos que no han perdido energía. Las lentes magnéticas proyectan estos electrones en el plano de dispersión en el que se sitúa una cámara CCD o fotodiodo obteniéndose el espectro EELS.

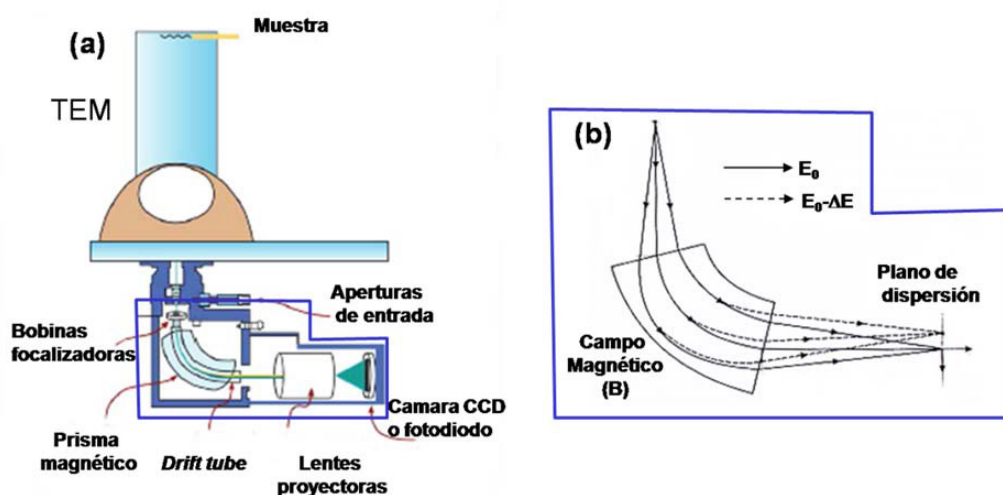


Figura A1.9 (a) Esquema general del espectrómetro EELS en un microscopio electrónico; (b) esquema general del proceso de formación del espectro EELS.

Un espectro EELS está constituido por un fondo continuo, sobre el que se superponen las señales características, también llamadas bordes o máximos de absorción. En el eje de ordenadas se representa la intensidad de los electrones dispersados y en el eje de abscisas la pérdida de energía experimentada por el electrón incidente una vez que ha interactuado con la materia. En un espectro EELS se distinguen tres regiones de energía: i) *zero-loss*, ii) *low-loss* y iii) *core-loss*, representadas esquemáticamente en la figura A1.10. Estas regiones se relacionan con distintos tipos de interacciones.

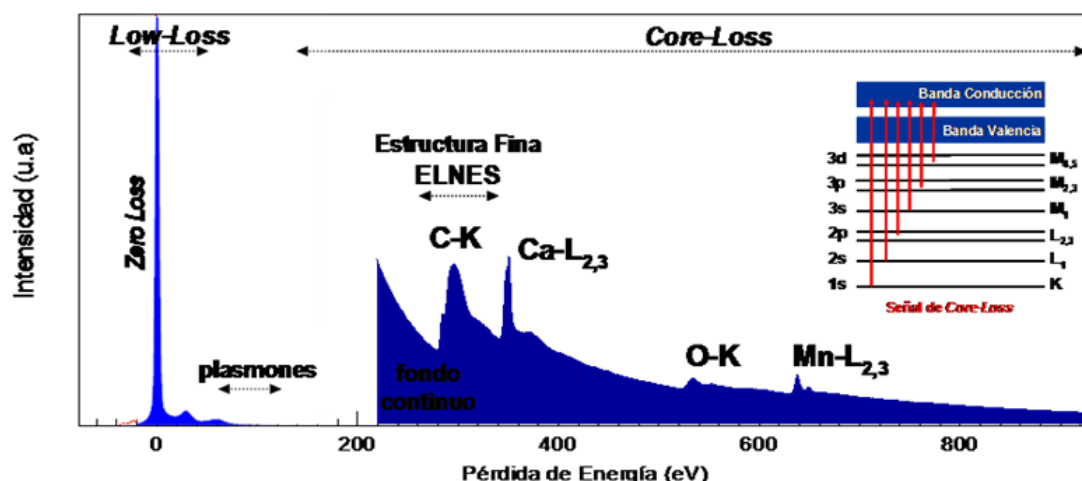


Figura A1.10 Espectro EELS de una muestra de CaMnO_3 donde se indican las distintas regiones del espectro así como los bordes de absorción debidos a la presencia de los distintos elementos de la muestra. En el recuadro se especifican las transiciones electrónicas que dan lugar a estos máximos de absorción [9].

En la caracterización de las muestras de este trabajo se utilizó únicamente la región *core-loss* del espectro. Las transiciones electrónicas que aparecen en esta región del espectro reflejan las energías de los enlaces en los que están implicados los elementos presentes en el material y tienen un valor característico para cada elemento. En esta región del espectro aparecen las denominadas “líneas blancas” de los metales de transición. Estos dos máximos de absorción característicos, están relacionados con las transiciones L_3 y L_2 de los metales de transición. Se trata de transiciones electrónicas entre los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ a niveles $3d$ vacíos, que aparecen al analizar los cuatro metales de transición estudiados en este trabajo: Co y Ni en el capítulo II, Mn en el capítulo III y Ti en el capítulo IV. Estos bordes de absorción, al igual por ejemplo que el borde K del oxígeno, muestran una estructura fina que se superpone a la forma básica del máximo. Dicha estructura fina se conoce como ELNES (*Energy Loss Near Edge Structure*) y EXEFS (*Extended Energy Loss Fine Structure*). El ELNES es la parte de mayor intensidad y se extiende entre 30-40 eV por encima del umbral del borde en la región del *core-loss*. La estructura fina representa los estados electrónicos

posibles por encima del nivel de Fermi de un átomo cuando se ioniza y, por tanto, aporta información de su estructura cristalográfica local y enlace químico. A mayores energías, EXEFS se relaciona con efectos de dispersión múltiple.

Los espectros EELS, además de permitir la identificación de los elementos presentes en un material, pueden ayudar a determinar el estado de oxidación de una especie química. En el caso de los metales de transición, las líneas blancas características de cada uno se desplazan a mayores valores de energía al aumentar el estado de oxidación del elemento. La relación de intensidades L_3/L_2 también se ve afectada por el estado de oxidación. De manera que midiendo ambas respuestas en patrones donde el metal de transición se encuentre en un estado de oxidación conocido, se puede inferir el estado de oxidación de un elemento en la muestra [10].

Todos los espectros EELS se adquirieron utilizando el microscopio JEOL JEM-ARM 200cF con aberración corregida en la lente condensadora y cañón de cátodo frío ubicado en el ICTS-CNME. Este microscopio está equipado con un detector Gatan Enfina con Área activa de al menos 50 mm² y resolución de 129 eV. El cañón de emisión FEG tiene una dispersión mínima de energía de 0.3 eV.

Para tener la seguridad de que los bordes de absorción adquiridos en un espectro EELS están en la posición correcta, los espectros se adquirieron en modo Dual EELS. En este modo de trabajo se adquieren simultáneamente la zona de pérdida de energía cero (*zero-loss*) y la ventana de energía deseada para recoger los bordes de absorción de los elementos buscados. De manera que si el cero se desplaza puede corregirse, aplicando después esta corrección en la zona del *core-loss*. Los tres modos de adquisición de espectros son: espectro puntual, espectro línea y espectro imagen. En el primero de ellos se hace converger el haz sobre un punto del material y se deja estático durante la adquisición del espectro. En el espectro línea la sonda electrónica se escanea a lo largo de una línea encima de la muestra. Por último, el espectro imagen consiste en escanear un área del material adquiriendo de forma simultánea la imagen HAADF de la misma zona. De esta manera se pueden relacionar las posiciones atómicas de la imagen con la información química recopilada en ese mismo punto mediante un espectro EELS. Entre el espectro puntual y el espectro imagen el tiempo de adquisición aumente notablemente, por lo que las muestras sensibles al haz de electrones pueden destruirse en el proceso. Este efecto es muy importante en las muestras de los sistemas que se describen en los capítulos II y III. Además de la destrucción del área de la muestra escaneada también se pueden detectar fenómenos de

reducción del estado de oxidación de los elementos presentes en el material. Este fenómeno se denomina reducción bajo el haz de electrones.

Todos los espectros se analizaron utilizando el software Digital Micrograph de Gatan. Las condiciones de medida particulares para la obtención de los espectros recogidos en este trabajo se detallan en cada capítulo.

3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

La estabilidad térmica de las muestras y su contenido en agua se determinó mediante un análisis termogravimétrico en un equipo TG/DTA 6300 SII EXSTAR. Para realizar la medida se colocan unos 15-20 mg de muestra en el crisol de platino del instrumento y se calientan en atmósfera de O₂ hasta distintas temperaturas. El aparato registra la variación de masa que sufre la muestra durante el tratamiento térmico.

Este análisis se realizó en el sistema Na_xCo_{1-y}Ni_yO₂ (Capítulo II) y en los óxidos de manganeso birnesita y hollandita (Capítulo III). La estabilidad térmica de estos sistemas es diferente y por lo tanto la temperatura máxima de cada tratamiento varía. Tanto las temperaturas máximas alcanzadas, como las rampas de calentamiento se comentan en cada capítulo.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FUNCIONAL

4.1 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Las medidas magnéticas de todos los sistemas de esta tesis se han realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC. El equipo utilizado es un magnetómetro SQUID (*“Superconducting Quantum Interference Device”*) de la casa comercial Quantum Design modelo MPMS-5S, que mide tanto en susceptibilidad AC como DC. El magnetómetro está configurado específicamente para el estudio de pequeñas muestras sobre un rango de temperaturas de 1.5 a 400 K y de campo magnético (de 5 a -5 T), en cada una de las secciones se especifica la temperatura mínima y máxima alcanzada durante la medida, así como la intensidad del campo magnético aplicado. Para la caracterización magnética de los materiales preparados se han realizado distintos tipos de medidas:

- Medida de magnetización-DC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado dos tipos de medida: ZFC (*“Zero Field Cooled”*) en la que se baja desde temperatura ambiente hasta 2 K sin campo magnético aplicado y FC (*“Field Cooled”*) en la que la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo un campo aplicado con el que posteriormente se efectúa la medida.
- Medida de magnetización en función del campo magnético. El campo máximo aplicado depende del equipo en el que se realice la medida ($5 \cdot 10^4$ Oe en el SQUID). La temperatura se mantiene constante durante la medida.

4.2 CARACTERIZACIÓN TERMOELÉCTRICA

La caracterización termoeléctrica del sistema $\text{Na}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ (Capítulo II) se llevó a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC. Las medidas del coeficiente Seebeck y de la conductividad térmica y eléctrica se realizaron de manera simultánea en un equipo Physical Properties Measurements System (PPMS) de Quantum Design (figura A1.11). Este instrumento está equipado con una cámara de 2.6 cm de diámetro con un vacío de 10^{-5} Torr y atmósfera residual de He que mide en el intervalo de temperaturas 2-380 K. A la



Figura A1.11 PPMS de Quantum Design

muestra, procesada en forma de pastilla cilíndrica, se le adhieren a las bases dos discos de metal, con dos contactos cada uno, gracias a una resina epoxi de plata. Los contactos de cada disco se conectan a una fuente de corriente y a una fuente de energía térmica, respectivamente.

4.3 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA: OXIDACIÓN DE CO A CO₂

La caracterización de la actividad catalítica del sistema Na_xCo_{1-y}Ni_yO₂ (Capítulo II), se llevó a cabo en el grupo de Catálisis Heterogénea del Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica (Universidad de Cádiz).

El equipo de medida (ver figura A1.12), consiste en primer lugar, de una serie de controladores de flujo másico de gas con el que se controla la entrada de la corriente de gas con la que se realizará el pretratamiento y las medidas. Las conducciones de gas están configuradas para que la corriente atravesase el reactor o transcurra a través de una desviación que desemboca directamente en el espectrómetro de masas (Pfeiffer QME-200 D35614) mediante un capilar de cuarzo termostatizado, con el que se miden las señales de salida del reactor durante la medida. La muestra se coloca en el reactor y este se introduce en el horno. La adquisición y el procesamiento de los datos se llevó a cabo mediante el software QUADSTAR.

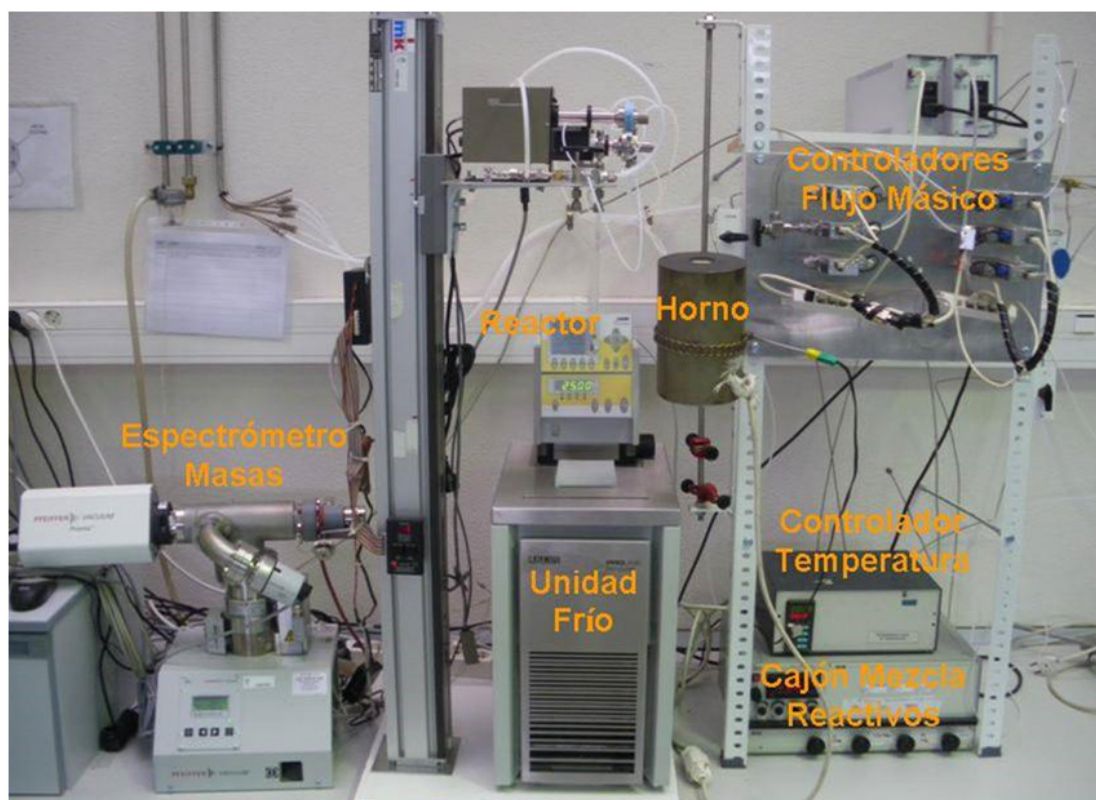


Figura A1. 12 Fotografía del equipo de caracterización de la actividad catalítica.

Las medidas de se realizaron en las mismas condiciones para todas las muestras analizadas. Primeramente se realizó un pretratamiento de las muestras a 150 °C durante 1 h, con rampa de calentamiento de 10 °C · min⁻¹ y bajo una corriente de un 5 % de O₂ en He. Tras esto, se enfría el sistema y se cambia a atmósfera de He puro. Para comenzar la medida primero se hace pasar la corriente de gas por el desvío, sin que entre en contacto con el catalizador para registrar la señal base en el espectrómetro. Pasa media hora, se hace pasar la corriente por el reactor con catalizador durante otros 30 min a temperatura ambiente. Tras realizar esta operación se empieza a calentar el reactor a 10 °C · min⁻¹ hasta 375 °C y se mantiene esta temperatura durante 50 min. Tras esto, se deja enfriar el reactor haciendo pasar la misma corriente que durante la medida. Estos dos últimos pasos se repiten tantas veces como ciclos de reacción se quieran realizar.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Web: <http://pendientedemigracion.ucm.es/centros/webs/cai5084/index.php>. Visitado el 30/03/2017.
- [2] H. M. Rietveld. *Journal of Applied Crystallography*. **1969** (2) 65-71.
- [3] Rodríguez-Carvajal. *Journal of Physical Reviews B*. **1993** (192) 55-56.
- [4] D. B. Williams, C. B. Carter. "Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science". Plenum Press. New York-London, **2009**.
- [5] Tesis Doctoral de Daniel Gabriel González Merchante. "Imagen Directa de la Subred Aniónica y Catiónica de Perovskitas Funcionales de Mn por Microscopía Electrónica con Aberración Corregida". Madrid, **2016** (UCM)
- [6] J. Goldstein. "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis". Kluwer Academic/Plenum Publishers, **2003**, 689.
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. *Journal of American Chemical Society*. **1938** (60) 309-319.
- [8] Web: <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/espectroscopia-de-plasma-icp-oes>. Visitado el 30/03/2017.
- [9] Tesis Doctoral de Raquel Cortés Gíl. "Vacantes aniónicas y Catiónicas en Perovskitas de Mn: del Orden Estructural al Comportamiento Magnético". Madrid, **2007** (UCM)
- [10] R. F. Egerton. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope" Plenum Press. New York-London, **1999**

Conclusiones

El conjunto de resultados obtenidos en los diferentes sistemas estudiados a lo largo de cada capítulo de este trabajo permite extraer una serie de conclusiones que, en esta sección, se ponen en común.

1. A partir de una detallada revisión bibliográfica, discutida en el capítulo I, se han puesto a punto tres métodos de síntesis para la obtención de nanoestructuras de tres sistemas de óxidos mixtos de metales de transición. Cada uno de ellos cumple con los requisitos inicialmente establecidos:
 - Se trata de tres métodos en los que, exclusivamente, se utiliza el agua como disolvente.
 - En todos ellos se ha conseguido diseñar el procedimiento de manera que la fase deseada se obtiene en un solo paso.
 - Se han conseguido incorporar varios dopantes que modifican las propiedades del sistema madre, sin que esto requiera de etapas intermedias.
2. Se han sintetizado nanopartículas de morfología laminar con tamaño de partícula muy reducido del sistema $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en el intervalo de composición $0 < y < 0.5$. En el caso de las muestras libres de dopantes, las nanoplaquetas obtenidas, de composición $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{H}_2\text{O}$, tienen tamaños inferiores y se sintetizan en condiciones más suaves que en estudios anteriores publicados sobre estas fases. Las nanopartículas dopadas, con tamaño inferior a 5 nm de base y 1.5-3 nm de espesor, están constituidas por un número muy reducido de láminas (2-5 láminas), pudiéndose hablar prácticamente de fases delaminadas. La obtención de nanopartículas ultradelgadas y la incorporación del dopante se han conseguido mediante un método de síntesis en una sola etapa, a temperatura ambiente y en disolución acuosa. Al incorporar Cu o Mn como dopantes en la estructura madre $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$, se observa un descenso en el tamaño de partícula, pero se segregan fases secundarias.
3. Pese a la dificultad que entraña la caracterización estructural de estas nanopartículas, la utilización de microscopía electrónica con aberración corregida pone de manifiesto que las nanopartículas conservan la estructura tipo delafossita de la fase inicial $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ hasta sustitución de Co por Ni del 50 %. El estudio del estado de oxidación de los metales de transición realizado por EELS parece indicar que el Co se encuentra en un estado de oxidación intermedio III-IV, de acuerdo con el contenido en Na

determinado por ICP-OES, microsonda y EDS. En cambio parece que todo el Ni se encuentra como Ni(III), como cabía esperar por las condiciones en las que se realiza la síntesis.

4. La caracterización del comportamiento magnético pone de manifiesto la complejidad de los estados de spin del Co. Sin embargo, los resultados obtenidos parecen apoyar la información suministrada por EELS, al indicar la presencia de Co (III) y Co(IV). El comportamiento termoeléctrico del sistema, aunque prometedor, no se ha podido concluir satisfactoriamente debido a que las pastillas en las que se conformó el material no poseían un valor de conductividad eléctrica suficiente.
5. Se ha realizado un estudio de la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ frente a la reacción de oxidación de CO. Aunque, como se menciona en artículos recientes, no se han conseguido evidencias de la capacidad de estas fases para fijar el CO_2 producido en la reacción, la actividad catalítica de las muestras mejora en 200 °C la temperatura de conversión total que se había alcanzado anteriormente. Este estudio parece indicar que la incorporación de Ni en la estructura empeora dicha actividad catalítica. Sin embargo, en el caso de las fases libres de dopantes, un estudio pormenorizado y algunas adaptaciones en la síntesis, como puede ser la inclusión de otros elementos distintos al Ni, podría convertir este sistema en un catalizador con características prometedoras.
6. La ruta sintética por coprecipitación en medio acuoso a temperatura ambiente, ha permitido la obtención de nanopartículas ultrafinas, de menos de 5 nm de longitud en el plano de las partículas y 2-5 láminas de espesor, de óxido de manganeso con estructura birnesita y composición $\text{K}_{0.36}\text{MnO}_2 \cdot 0.87 \text{H}_2\text{O}$.
7. La inserción de Ce, Fe y Ni en la estructura birnesita, de acuerdo con datos de difracción de rayos X y microscopía electrónica, parece disminuir la dispersión de tamaños con respecto a la muestra libre de dopantes, obteniéndose exclusivamente nanopartículas de menos de 10 nm en el plano y espesores de 2-5 láminas. En cambio, la incorporación de Ti(IV), parece estabilizar nanoplaquetas más extensas aunque, de nuevo, con espesor inferior a 10 nm.

8. Se ha desarrollado un método para la transformación de nanopartículas de estructura birnesita en nanohilos con estructura hollandita, mediante un proceso hidrotermal en medio ácido utilizando HCl. La caracterización por DRX, refinamiento Rietveld y microscopía electrónica de transmisión con aberración corregida indica que se obtienen nanohilos, con geometría externa facetada en forma cuadrangular, de menos de 20 nm de diámetro y longitud variable con estructura hollandita tetragonal, que de acuerdo con datos de EDS y microsonda, permiten proponer la fórmula empírica $K_{0.12}MnO_2$. El análisis del estado de oxidación por EELS del Mn sugiere un estado intermedio entre (III) y (IV). La caracterización magnética de la fase hollandita, está de acuerdo con los datos recogidos en la bibliografía y tanto con la composición, como con el estado de oxidación del Mn en las muestras.
9. Se ha puesto a punto un método de síntesis en vía acuosa mediante el cual se obtiene, en un proceso de una sola etapa, un nanocomposite compuesto por nanopartículas del sistema Ti_nO_{2n-1} , embebidas en una matriz de carbono amorfo. La estrategia de síntesis desarrollada consiste en un método sol-gel en el que se utiliza el polímero PEI para encapsular los precursores. La calcinación en ausencia de O_2 de este polímero limita el crecimiento de las partículas y proporciona la atmósfera reductora necesaria para la obtención del sistema buscado. Se han conseguido incluir otros metales de transición, Mn y Cr, en las fases sin que, aparentemente se produzcan cambios estructurales hasta porcentajes de sustitución del 10 %.
10. Se han optimizado las condiciones de síntesis para obtener dos fases de óxidos de titanio reducidos. El término de $n = 4$ (A-1) de la serie homóloga Ti_nO_{2n-1} se estabiliza utilizando N_2 como corriente de gas inerte, 1025 °C de temperatura de calcinación y rampa de calentamiento de 5 °C · min⁻¹. La correcta homogeneización del gel es un factor clave para conseguir la menor dispersión de tamaños posible de las partículas embebidas en la matriz de carbono, de 5 a 20 nm. La morfología de las nanopartículas del sistema se ha conseguido controlar mediante la inclusión de iones cloruro en el gel precursor. La determinación del estado de oxidación mediante EELS da como resultado un estado de oxidación intermedio entre Ti(IV) y Ti(III), de acuerdo con la estequiometría de la fase. El análisis por EDS pone de manifiesto que las nanopartículas de la fase Ti_4O_7 , se han conseguido

dopar con hasta un 10 % de Mn o Cr, sin que, aparentemente, cambie su estructura.

11. Al sustituir N₂ por Ar como corriente de gas inerte, y manteniendo el resto de parámetros de la síntesis, se obtiene una fase más reducida de estequiometría Ti₃O₅ y estructura anasovita, característica del polimorfo α-Ti₃O₅, que no presenta planos CS. Este sistema se ha conseguido dopar con hasta un 10 % de Mn, sin que se produzcan cambios evidentes en su estructura.
12. Los intentos de eliminación de la matriz de carbono amorfo se han llevado a cabo siguiendo tres métodos distintos: digestión con disolución piraña ácida, con disolución piraña básica y combustión de la matriz. Tanto el primero como el último de ellos, parecen ser altamente eficaces en la eliminación del carbono amorfo. La caracterización por HRTEM parece indicar que la superficie de las partículas se reoxida dando lugar a TiO₂ rutilo. La ventaja principal de la combustión de la matriz frente a la digestión con disolución piraña ácida es que en la primera no parece producirse sinterización y fusión entre partículas. La digestión de la matriz por acción de disolución piraña básica, no consigue eliminar la matriz de carbono, o si lo hace, destruye también las nanopartículas de la fase.

Conclusions

Based on the diverse results discussed on the different chapters, there are some important conclusions that are put together in this section.

1. Starting from a careful review of the literature published on this field, discussed on chapter I, three different nano-synthesis strategies have been set up for three transition metal complex oxides. Each of them fulfil the initially established requirements, which were:
 - All of the synthesis pathways use exclusively water as solvent, reducing to a minimum the presence of organic liquids.
 - They all are one-pot synthesis routes, where the desired phase are obtained directly through a one stage procedure.
 - The synthesis strategies allow the incorporation of foreign transition metals in the parent structures, keeping method simplicity.
2. Lamellar ultrafine nanoparticles have been successfully produced for the $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ system ($0 < y < 0.5$). In the case of the dopant-free phase, which composition is $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2 \cdot 0.13 \text{ H}_2\text{O}$, the synthesized nanoplatelets present smaller particle size and are obtained by a method which employs softer conditions than the published strategies. Doped nanoparticles, of less than 5 nm of basal face and 1.5-3 nm thickness, are constituted by a very few number of layers (2-5), close to a delaminated system. The production of this ultrafine doped nanoflakes has been carried out by a room-temperature and aqueous one-pot procedure. The insertion of Cu or Mn have also been achieved, but secondary phases are detected.
3. Despite the difficulties found on the structural characterization of this nanoparticles, the aberration corrected transmission electron microscopy evidence that they keep the delafossite $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ initial structure upon 50 % Co by Ni substitution. The oxidation state study of the present transition metals performed by EELS suggests an intermediate state between III-IV, in good agreement with the sodium content obtained by EDS, superprobe and ICP-OES. In addition, all Ni seems to be present as Ni(III), as was expected due to synthesis condition.
4. The magnetic behaviour evidence the high complexity of cobalt spin states. Nevertheless, magnetic information support EELS results because it could only be explained by the presence of both Co(III) and Co(IV). The promising thermoelectric performance of the system, could not be

satisfactory concluded due to compaction problems in the produced pellets.

5. A catalytic activity study of CO oxidation was carried out on the $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ system. The recently published CO_2 chemisorption activity of the system could not be evidenced, but the catalytic performance of this nano-system decrease the reported total conversion temperature 200 °C. The catalytic results indicate that Ni incorporation diminish the activity of the system. Apart of further investigation in this area, the incorporation of other dopants can make these phases promising candidates for CO conversion.
6. A similar co-precipitation method can also produce ultrafine nanoflakes of manganese oxide birnessite ($\text{K}_{0.36}\text{MnO}_2 \cdot 0.87 \text{H}_2\text{O}$) less than 5 nm of basal face and 1.5-3 nm thickness (2-5 layers).
7. Ce, Fe, and Ni seems to be, according to XRD, electron microscopy, successfully inserted in the nanoparticles birnessite structure and stabilise nanoparticles with similar dimensions. Nevertheless, the particle basal sizes seems to increase after Ti(IV) incorporation, keeping comparable thickness.
8. A hydrothermal method has been developed for birnessite nanflakes to hollandite nanowires conversion using HCl. The XRD and aberration corrected electron microscopy, besides Rietveld refinement, shows 20 nm in diameter and variable length nanowires which composition is $\text{K}_{0.12}\text{MnO}_2$, according to EDS and superprobe characterization. The oxidation analysis performed by EELS suggests a III-IV intermediate state. The magnetic characterization is also in good agreement with composition and manganese oxidation state, as well as with other published works.
9. There has been design an aqueous one-pot method for production of a nanocomposite made by $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ nanoparticles embedded in an amorphous carbon matrix. The designed procedure is based on a sol-gel method using a polymer (PEI) for precursor encapsulation. The gel calcination, in O_2 absence, limits particle growth and provokes the system reduction. Mn or Cr can be inserted in the nanoparticles structure without apparent structural modifications up to 10 %.

10. The synthesis conditions have been optimized for the production of the different reduced titanium phases. The $n = 4$ term of the $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ homologous series can be stabilised using N_2 as inert gas current, 1025°C and $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ heating rate. A correct gel homogenization is crucial for polydispersity (5-20 nm) reduction. Particle morphology can be controlled by adding Cl^- to gels. The EELS determination of the titanium oxidation state shows an intermediate Ti(IV)-Ti(III) composition, in good agreement with phase stoichiometry. The local EDS analysis evidence that Mn or Cr were successfully inserted in the nanoparticles structure without significant structural changes.
11. When Ar is used instead of N_2 , keeping all other synthesis parameters, an anasovite structured $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (no CS structure). This phase was also able to be doped with Mn up to 10 % without any relevant structural changes.
12. Matrix elimination has been attempted through three different pathways: chemical digestion with acid piranha solution, chemical digestion with basic piranha solution, and selective combustion. The former and the last of them are highly effective on matrix elimination. The HRTEM characterization suggests that particle surface is re-oxidized to rutile TiO_2 . Nevertheless, the main advantage of matrix combustion respecting to acid digestion is that the former seems less aggressive in terms of particle fusion and sintering. Basic digestion is not able to selectively destroy the carbon matrix. It does not eliminate the matrix at all for the softest conditions, or destroy both carbon and particles.

